



Métallopolymères des éléments f : nouveaux matériaux hybrides semi-conducteurs phosphorescents pour les diodes électroluminescentes organiques

Alessandra Sergent

► To cite this version:

Alessandra Sergent. Métallopolymères des éléments f : nouveaux matériaux hybrides semi-conducteurs phosphorescents pour les diodes électroluminescentes organiques. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. <NNT : 2013PA112008>. <tel-00840219>

HAL Id: tel-00840219

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00840219>

Submitted on 2 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE CHIMIE DE PARIS-SUD

Laboratoire de Chimie de coordination des éléments f
Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces

DISCIPLINE Chimie

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 08/02/2013

par

Alessandra Sergent

Métallopolymères des éléments f: nouveaux matériaux hybrides semi-conducteurs phosphorescents pour les diodes électroluminescentes organiques

Directeur de thèse :

Michel EPHRITIKHINE

Directeur de recherche (CEA Saclay)

Composition du jury :

Président du jury :

Anne BLEUZEN

Professeur (Université Paris Sud)

Rapporteurs :

Roberto LAZZARONI

Professeur (Université de Mons)

Robert PANSU

Directeur de recherche (ENS Cachan)

Examineurs :

Gaël ZUCCHI

Chargé de recherche (Ecole Polytechnique)

Yvan BONNASSIEUX

Professeur (Ecole Polytechnique)

REMERCIEMENTS

J'ai effectué ma thèse au laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments f du CEA de Saclay dirigé à mon arrivée par Michel Ephritikhine auquel a succédé Jean-Pierre Dognon. Je les remercie tous les deux pour la qualité de leur accueil.

Ces travaux sont également le fruit d'une étroite collaboration avec l'équipe ORGATECH du laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces dirigée par Yvan Bonnassieux que je tiens à remercier pour mon intégration au sein de son équipe. Je le remercie également pour avoir pris part à mon jury.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Roberto Lazzaroni, Professeur à l'Université de Mons et à Monsieur Robert Pansu, Directeur de Recherche au Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, pour m'avoir fait l'honneur d'être mes rapporteurs et pour toute l'attention qu'ils ont accordée à mon manuscrit. Je remercie également Monsieur Pansu pour son accueil et les précieux conseils qu'il a su me prodiguer lors de mes mesures de rendements quantiques de photoluminescence.

J'exprime également toute ma gratitude à Anne Bleuzen, Professeur de l'Université Paris Sud et chercheuse à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay pour avoir présidé mon jury de thèse.

Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse Michel Ephritikhine pour sa grande disponibilité, ses précieux conseils lors de nos discussions, son soutien lors de ces trois années et l'attention marquée qu'il a prêtée à mon manuscrit. Je remercie également Gaël Zucchi qui a co-encadré ces travaux pour m'avoir fait progresser scientifiquement et sans qui tous ces résultats n'auraient pu être obtenus. Je les remercie également tous les deux pour la confiance qu'ils m'ont accordé et pour la liberté avec laquelle ils m'ont laissé évoluer à leurs côtés.

J'adresse aussi mes remerciements à Bernard Geffroy et Denis Tondelier de l'équipe ORGATECH pour leur grande contribution dans la réalisation et la caractérisation des dispositifs réalisés. Je remercie également Bernard Geffroy pour le temps qu'il m'a accordé et pour les notions sur la physique des dispositifs qu'il a réussi à me transmettre.

Je tiens à remercier Marc Chaigneau du Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces pour la réalisation des images AFM.

Je remercie Arnaud Brosseau du Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires de l'école Normale Supérieure de Cachan pour son aide lors des mesures de DSC.

Je remercie Jean-Pierre Dognon pour ses nombreux conseils lors de ma fin de thèse et pour toute la bienveillance dont il a fait preuve.

Je n'oublie pas non plus tous mes collègues du CEA et de l'Ecole Polytechnique qui ont contribué par leur bonne humeur et leur sympathie à rendre ces trois années très agréables. Merci à eux également pour les échanges scientifiques instructifs auxquels nous nous sommes prêtés.

Un merci plus particulier à Florian, Aurélie et Hassina, pour leur présence, leur soutien, leurs rires et fou rires et pour les délicieux moments passés en leur compagnie.

Je tiens à remercier également Michèle Colin et Stéphanie Testamalle, secrétaires de la DSM au CEA, pour leur gentillesse, leur disponibilité et pour nous faciliter la vie au quotidien.

Enfin un grand merci également, à mes proches, amis et copains thésards pour m'avoir accompagnée à leur façon pendant ces trois années.

TABLE DES ABREVIATIONS

NPB ou a-NPD: *N,N'*-bis(naphthalène-1-yl)-*N,N'*-bis(phényle)-benzidine

Alq₃ : 8-hydroxyquinolinato aluminum

PPV : poly(*p*-phénylènevinylène)

ITO : indium tin oxide

PT : poly(thiophène)

PA : poly(acétylène)

PPy : poly(pyrrole)

PPP : poly(*p*-phénylène)

PF : polyfluorène

PCbz : polycarbazole

DMF : diméthylformamide

Bpy : 2,2'-Bipyridine

PPh₃ : triphénylphosphine

dba : dibenzylidèneacétone

THF : tétrahydrofurane

dppp : 1,3-bis(diphénylphosphino)propane

NEt₃ : triéthylamine

HOMO : highest occupied molecular orbital

LUMO : lowest unoccupied molecular orbital

CS : conversion interne

CIS : croisement inter-système

OFETs : organic field-effect transistor

OPCs : organic photovoltaic cells

OLEDs : organic light emitting diodes

Hacac : acétylacétone

Hbzac : benzoylacétone

Hbtfac : benzoyltrifluoroacétone

Hdbm : dibenzoylméthane

Htta : 2-thénoyltrifluoroacétone

Hthd : 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione

Hfod : 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-diméthyl-3,5-octanedione

PVK : poly(9-vinylcarbazole)

PLEDs : polymer light emitting diodes

BCP : bathocuproine

DPVBi : 4,4'-bis(2,2-diphénylvinyle)-1,1'-biphényle

PBD : 2-(4-biphényle)-5-(4-*tert*-butylphényle)-1,3,4-oxadiazole

BND : 2,5-bis(4-naphthyl)-1,3,4-oxadiazole

CPB : 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphényle

E.Q.E : external quantum efficiency

RMN : résonance magnétique nucléaire

SEC : size-exclusion chromatography

ATG : analyse thermogravimétrique

DSC : differential scanning calorimetry

PMMA : poly(méthyl méthacrylate)

AFM : atomic force microscopy

PEDOT/PSS : polymère composé de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et de polystyrène sulfonate (PSS)

λ : longueur d'onde

L : luminance

TPBI : 1,3,5-tris(*N*-phénylbenzimidazole-2-yl)benzène

Sommaire

Introduction	11
Chapitre I : Contexte général de l'étude	15
I. Les polymères conjugués	19
<i>I.1 Définition</i>	19
<i>I.2 Voies de synthèse</i>	19
I.2.1 Par voie chimique	20
I.2.2 Par voie électrochimique	24
<i>I.3 Structure électronique et propriétés de conduction</i>	27
<i>I.4 Propriétés d'absorption et d'émission</i>	28
<i>I.5 Les polyfluorènes</i>	31
I.5.1 Introduction	31
I.5.2 Propriétés et caractéristiques des polyfluorènes	32
I.5.3 Avantages et inconvénients	37
<i>I.6 Les polycarbazoles</i>	40
I.6.1 Introduction	40
I.6.2 Mobilité de charges dans les dérivés du carbazole	42
I.6.3 Etude des poly(3,6-carbazoles)	42
I.6.4. Avantages et inconvénients	44
<i>I.7 Les copolymères fluorènes-carbazoles</i>	45
I.7.1 Synthèse	45
I.7.2 Propriétés photophysiques	46
I.7.3 Les propriétés thermiques	46
I.7.4 Les propriétés de semi-conduction	47
II. Les complexes de lanthanides	49
<i>II.1 Les lanthanides</i>	49
II.1.1 Découverte et définition	49
II.1.2 Structure électronique	50
II.1.3 Propriétés d'émission	50
II.1.4 Les applications	52
<i>II. 2 Les ligands β-dicétonates</i>	53
II.2.1 Généralités	53
II.2.2 Les complexes β -dicétonates de lanthanides	55
II.2.3 Avantages et propriétés des complexes β -dicétonates	55
<i>II.3 Les bases de Lewis</i>	56

II.3.1 Généralités	56
II.3.2 Intérêt du ligand benzimidazole-pyridine	57
II.4 Applications des complexes de lanthanides	58
III. Les métallopolyères	59
III.1 Définition	59
III.2 Les différents types de métallopolyères	59
III.2.1 Métallopolyères de type I	60
III.2.2 Métallopolyères de type II	60
III.3 Avantages des métallopolyères	61
III.4 Applications	61
IV. Les diodes électroluminescentes organiques	64
IV.1 Pourquoi les diodes électroluminescentes organiques ?	64
IV.2 Principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente	65
IV. 3 Les différentes structures de dispositifs existantes	67
IV. 4 Comparatif entre une PLED et une OLED	70
IV. 5 Efficacité et stabilité des PLEDs	71
 Chapitre II: Synthèse et caractérisation	 74
I. Synthèse des composés moléculaires	75
I.1. Le 3,6-Dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole	75
I.2 Le tris(2-thenoyltrifluoroacétonato) {3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole} europium(III)	76
II. Synthèse des polymères conjugués	77
II.1 Le cycle catalytique du couplage de Suzuki	77
II.2. Réaction de couplage de Yamamoto	78
II.3 Présentation des différents types de polymères conjugués synthétisés	78
III. Les stratégies de synthèse d'un métallopolyère	83
IV. Détermination de la structure des polymères	85

IV. 1 Analyses élémentaires	85
IV.2 RMN	86
IV.3 Chromatographie par exclusion stérique (SEC)	86
IV.3.1 Les polymères conjugués	86
IV.3.2 Les métallopolymeres	87
V. Les propriétés thermiques des polymères et métallopolymeres	89
V.1 DSC et ATG des polymères conjugués	89
V.2 DSC et ATG des métallopolymeres	94
VI. Conclusion	97
 Chapitre III: Etudes de photoluminescence	 98
I. Les composés moléculaires	99
I.1 Le 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole	99
I.2 Le tris(2-thenoyltrifluoroacétonato)bis aquo europium(III)	100
I.3 Le tris(nitrato){3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole} europium(III)	101
I.4 Le tris(2-thenoyltrifluoroacétonato) {3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole} europium(III)	103
II. Les polymères conjugués	104
II.1 Les homopolymères	104
II.1.1 Le polyfluorène	104
II.1.2 Le polycarbazole	106
II.2 Les copolymères fluorènes-carbazoles	109
II.3 Les copolymères de groupements fluorènes et de motifs porteurs de groupements carbazole et imidazole	113
II.4 Copolymères de groupements fluorènes, carbazoles et d'un motif porteur de groupements carbazole et imidazole	118
III. Les métallopolymeres	123
III.1 Métallopolymeres de la série 2	123

<i>III.2 Métallopolymères de la série 3</i>	125
IV. Conclusion	128
Chapitre IV: Mise en forme et morphologie des films minces	130
I. Les techniques de dépôt en solution	131
<i>I.1 Le drop casting</i>	131
<i>I.2 Le dip coating</i>	131
<i>I.3 Le spin coating</i>	132
<i>I.4 Le docteur blade</i>	133
<i>I.5 Le spray coating</i>	133
<i>I.6 Le screen printing</i>	134
<i>I.7 Impression jet d'encre</i>	134
<i>I.8 Le roll to roll</i>	135
<i>I.9 Flexographie</i>	136
II. Mises en forme des films de polymères et métallopolymères	137
<i>II.1 Choix du solvant</i>	137
<i>II.2. Concentration utilisée</i>	137
<i>II.3 Optimisation de la technique et vitesse de rotation</i>	138
III. Mesures d'épaisseur	139
<i>III.1 Principe</i>	139
<i>III.2 Profil d'un dépôt réalisé avec un copolymère de la série 1</i>	140
IV. L'AFM	141
<i>IV.1 Principe</i>	141
<i>IV.2 La pointe et le cantilever</i>	142
<i>IV.3 Les différents modes de fonctionnement</i>	143
<i>IV.4 Etudes morphologiques</i>	143
IV.4.1. Les polymères conjugués	144
IV.4.2 Les métallopolymères	146

V. Conclusion	148
 Chapitre V: Les dispositifs	 149
I. Diodes électroluminescentes réalisées à partir des polymères conjugués	150
<i>I.1 Structure simplifiée : Les PLEDs</i>	150
I.1. Performances avec le polyfluorène	150
I.1.2 Performances avec le copolymère à 20 % de carbazole	153
I.1.3 Performances avec le copolymère à 20 % de carbazole fonctionnalisé	154
I.1.4 Bilan des trois dispositifs réalisés	
<i>I.2 Une structure multicouche</i>	156
I.2.1 Performances avec le copolymère à 20% de carbazole	157
 II. Diodes électroluminescentes réalisées à partir des métallopolyères	 160
<i>II.1 Structure simplifiée : Les PLEDs</i>	160
<i>II.2 Une structure multicouche</i>	160
II.2.1 Performances de la diode construite avec le métallopolyère de la série 2	160
II.2.2 Performances de la diode construite avec le métallopolyère de la série 3	161
<i>II.3 Une structure bicouche</i>	162
II.3.1 Performances de la diode construite avec le métallopolyère de la série 3	163
<i>II.4 Structure monocouche avec comme couche émettrice du PVK dopé par le métallopolyère de la série 3</i>	165
<i>II.5 Structure bicouche avec comme couche émettrice du PVK dopé par le métallopolyère de la série 3</i>	166
 III. Conclusion	 168
 Conclusions et perspectives	 169
Partie expérimentale	173

Introduction

Ces travaux de thèse ont pour objectif principal la synthèse et la caractérisation de matériaux macromoléculaires luminescents et semi-conducteurs dans le but de les utiliser comme composants actifs de diodes électroluminescentes organiques. Ces matériaux contiendront des ions lanthanides. Les ions lanthanides trivalents sont particulièrement intéressants dans le cadre des utilisations visées grâce à leurs propriétés d'émission (couleur extrêmement pure et spécifique à chaque ion).

Les diodes électroluminescentes organiques peuvent être classées en deux catégories et se différencient principalement par la nature de leur couche émettrice et par leur structure. La première appelée OLED (Organic light emitting diodes) a sa couche émettrice constituée de petites molécules sublimables. Le dépôt de ces composés est réalisé par évaporation thermique nécessitant un chauffage sous vide poussé, procédé relativement coûteux en énergie et ne permettant pas l'utilisation de substrats de grands formats.

Dans le second type de diodes, les PLEDs (Polymer light emitting diodes), la couche émettrice est constituée de petites molécules luminescentes dispersées dans une matrice polymère ou de macromolécules assurant généralement le double rôle de conducteur de charges et d'émetteur. Ces macromolécules peuvent être déposées par des techniques en solution qui ouvrent la voie à l'utilisation de support de grands formats ou de substrats flexibles. Pour ces raisons, c'est vers ces dispositifs que nous avons souhaité nous orienter.

Notre travail de recherche consiste à concevoir de nouveaux précurseurs transporteurs de charge qui pourront par la suite être polymérisés et servir de site de coordination à un lanthanide (Figure 1).

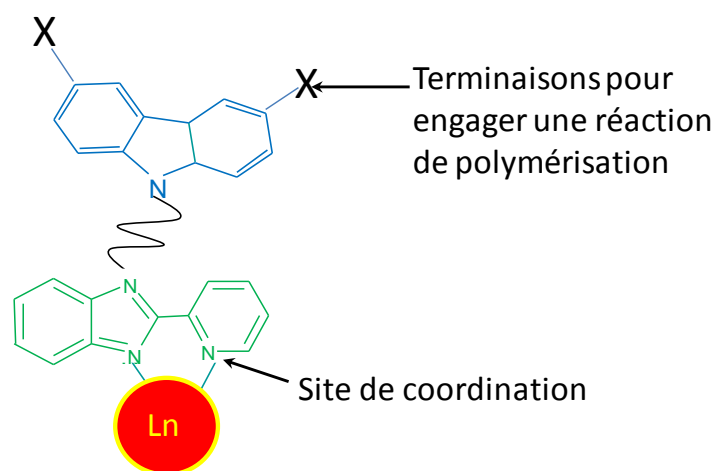


Figure 1 : Représentation d'un précurseur synthétisé dans ce travail

Ces composés seront utilisés dans des PLEDs. Deux méthodes peuvent être considérées pour leur mise en œuvre (Figure 2):

- La dispersion du complexe moléculaire au sein d'une matrice polymère conductrice
- La polymérisation du composé afin d'obtenir un métallopolymère. Les métallopolymères envisagés ici comportent une chaîne conjuguée dont les groupements aromatiques sont des groupements fluorènes permettant la conduction des trous. Ces polymères sont connus pour émettre dans le bleu. Une partie de cette émission bleue pourrait être transmise au lanthanide afin d'augmenter sa luminescence. Ce type de composé présente également l'avantage de permettre à la paire électron/trou de se recombinaison à proximité du centre émetteur.

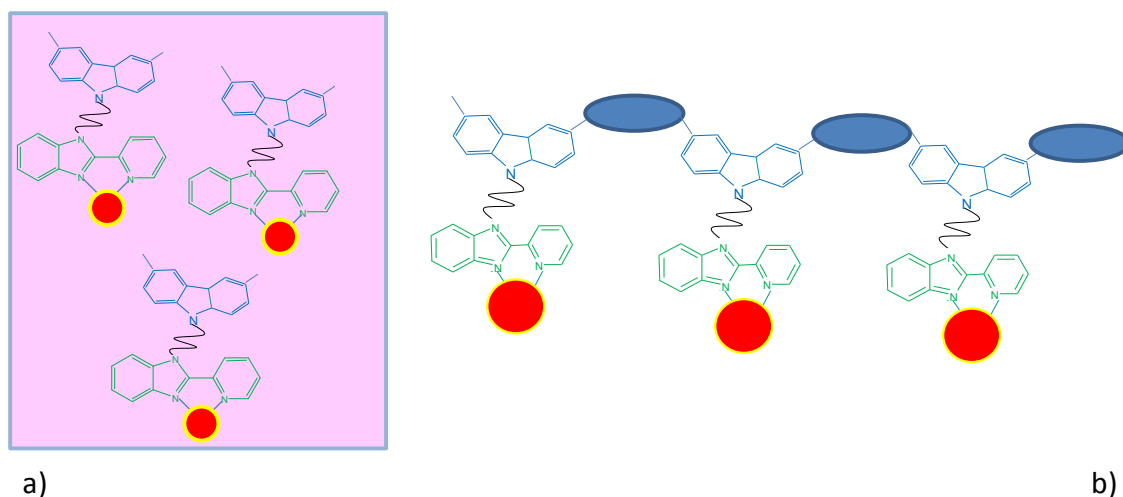


Figure 2 : a) Dispersion d'un complexe de lanthanide dans une matrice polymère conductrice ; b) représentation d'un métallopolymère

Le premier chapitre de caractère bibliographique sera consacré à la présentation des différents types de composés étudiés dans ce travail. Nous décrirons la synthèse et les propriétés spécifiques des polymères conjugués, ainsi que celles des complexes de lanthanides et des métallopolymères. Nous expliciterons les choix des différents groupements de ces polymères et des ligands des complexes. Nous détaillerons la constitution et le fonctionnement d'une diode électroluminescente organique. Nous présenterons l'intérêt des PLEDs et les performances déjà obtenues avec ce type de dispositif.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les synthèses des composés visés et nous présenterons les différentes caractérisations effectuées pour déterminer leurs structures et leurs propriétés thermiques.

L'étude des propriétés photophysiques des complexes, polymères et métallopolymères fera l'objet d'un troisième chapitre.

Le quatrième chapitre présentera une vue d'ensemble des techniques de dépôt en solution existantes et les conditions déterminées pour réaliser des films à partir de nos composés polymériques. Nous présenterons et commenterons les images AFM qui révèlent la morphologie des dépôts effectués.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous présenterons l'élaboration et les performances des dispositifs construits avec nos composés.

Chapitre I :

Contexte général de l'étude

Le phénomène d'électroluminescence a été découvert en 1936 par Destriau *et al* sur de la poudre de zinc phosphoré dispersée dans une matrice isolante, elle-même prise en sandwich entre deux électrodes [^{1,2}]. Les matériaux utilisés le plus souvent pour des diodes électroluminescentes inorganiques sont généralement constitués de métaux des groupes III et V, tels que: GaAs, GaP, AlGaAs, InGaP, GaAsP, GaAsInP, AlInGaP. Si les diodes inorganiques présentent des durées de vie extrêmement longues, elles sont cependant limitées par la faible gamme de couleurs d'émission qu'elles proposent et par des rendements assez faibles. Le bleu par exemple est une couleur relativement difficile à obtenir avec des matériaux inorganiques, car il existe peu de semi-conducteurs présentant une grande séparation entre bande de valence et bande de conduction ($0,6 < \text{bande GAP} < 2,5 \text{ eV}$) [³]. Les diodes électroluminescentes inorganiques ne permettent pas non plus l'accès à la réalisation de dispositifs sur de grands formats ou sur des supports souples.

Ces contraintes ont donc ouvert la voie au développement de diodes organiques. Et c'est en 1963 que l'électroluminescence est observée pour la première fois dans des cristaux organiques d'anthracène [⁴]. A cette époque, les diodes réalisées présentent une structure monocouche au sein de laquelle la couche émettrice est épaisse (entre 10 μm et 10 mm) et constituée de monocristaux de molécules organiques comme l'anthracène, le pyrène ou le tétracène (Figure 3).

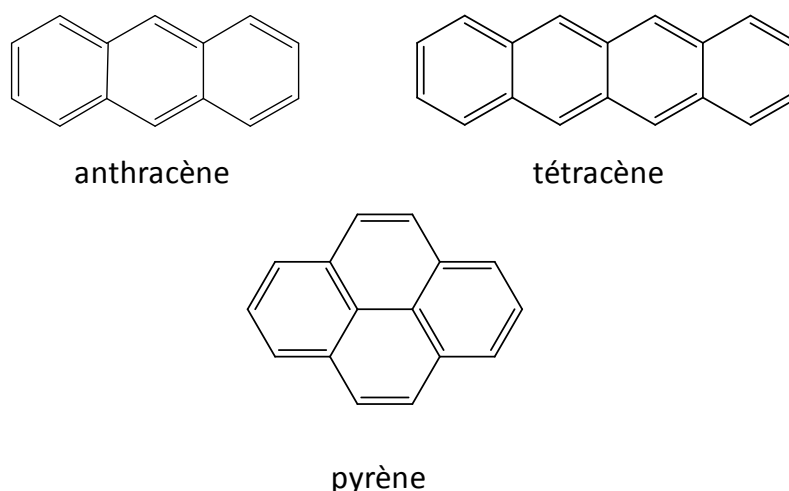


Figure 3 : Structure des premières molécules organiques utilisées dans des diodes électroluminescentes

Mais les tensions utilisées pour faire fonctionner ces dispositifs sont très élevées (supérieures à 100 V) et les électrodes employées sont alors instables (sodium, alliage sodium-potassium, amalgame de sodium, solution dans le tétrahydrofurane de naphthalène

sodium...). De plus, les composés utilisés pour la couche émettrice avaient tendance à recristalliser ce qui conduisait à une dégradation de leurs performances.

Ce n'est qu'à la fin des années 70 que l'on voit apparaître les premières études sur des films minces de matériaux, obtenus par la technique de Langmuir-Blodgett ou par sublimation sous vide pour des petites molécules ou par spin-coating pour des polymères. Mais les diodes monocouches réalisées dans ces conditions présentent encore des performances trop faibles pour songer à des applications.

C'est en 1987 qu'est mise au point la première diode électroluminescente organique vraiment performante. Tang et Van Slyke réalise alors une diode émettant dans le vert avec une luminance supérieure à 1000 cd/m^2 et sous une tension de 8 V prouvant pour la première fois qu'il est possible d'obtenir une diode électroluminescente organique avec un rendement plus élevé qu'une diode inorganique ($1,5 \text{ lm/W}$ contre $0,5 \text{ lm/W}$). Cette diode présente alors la particularité d'avoir une structure bi-couche où les fonctions de transport des trous et de couche émettrice sont assurées par deux matériaux différents, respectivement le *N,N'*-bis(naphthalène-1-yl)-*N,N'*-bis(phényle)-benzidine (NPB ou α -NPD) et le 8-hydroxyquinolinato aluminum (Alq_3) [5] (Figure 4 ; Chapitre I paragraphe IV.3).

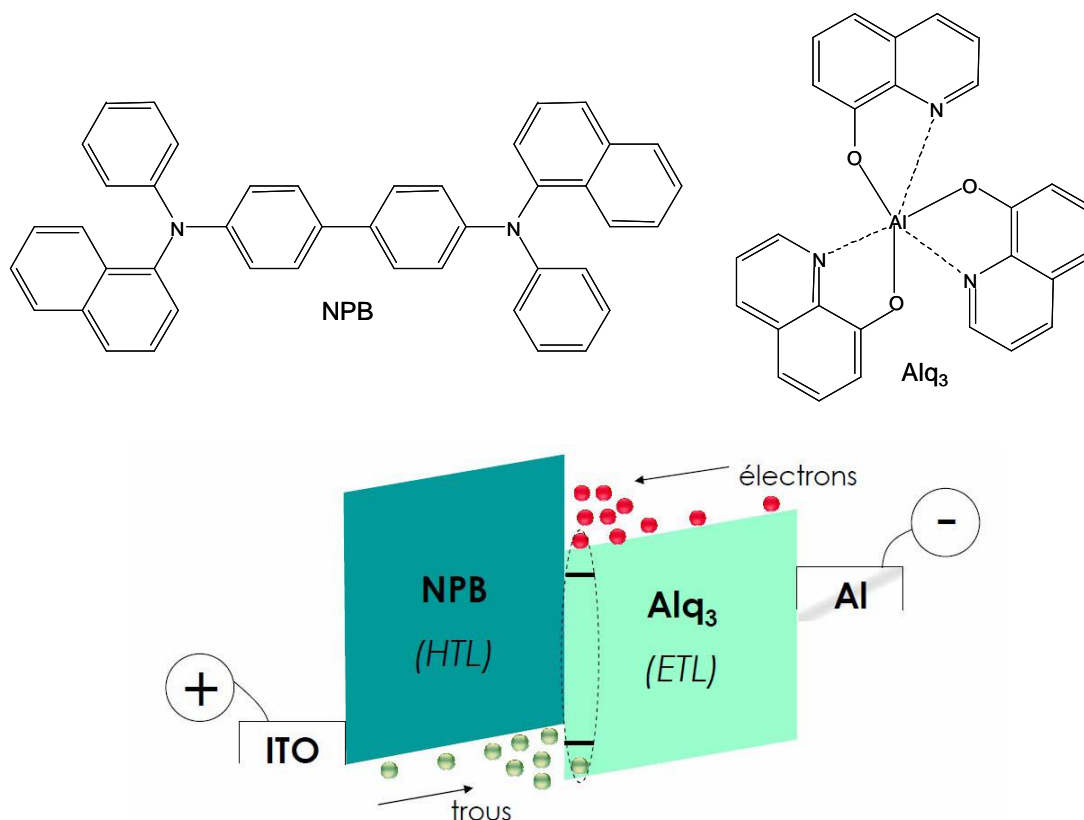


Figure 4 : Composition de la diode bi-couche de Tang et Van Slyke [6]

Dans les matériaux utilisés pour les diodes électroluminescentes, il est possible de distinguer des classes bien distinctes : les petites molécules organiques ou les complexes moléculaires, les oligomères conjugués avec des longueurs de chaînes bien définies et enfin les polymères conjugués de poids moléculaires plus ou moins élevés. Pour ce type d'applications les polymères conjugués présentent plusieurs avantages. Ils possèdent des GAPs compris entre 1 et 4 eV et permettent ainsi de recouvrir toute la bande du visible. Ils allient des propriétés électroniques et optiques intéressantes (propriétés de conduction, d'émission, d'absorption,...). Ils sont par ailleurs faciles à mettre en œuvre par des techniques relativement peu coûteuses (spin coating, impression jet d'encre,... : Chapitre IV paragraphe I) et peuvent être déposés sur de grandes surfaces [7]. Pour ces raisons, il a été décidé ici de s'orienter vers cette classe de matériaux.

L'étude des polymères conjugués a débuté en 1977 avec la découverte par Sirakawa, MacDiarmid et Heeger, des propriétés de conduction du poly(acétylène) dopé par de l'iode. Cette découverte a été récompensée par le prix Nobel de Chimie en 2000 [8]. La mise en évidence de leurs propriétés d'émission sous l'action d'une tension en 1989 a encore accentué l'engouement suscité par cette classe de matériaux. Des chercheurs de l'Université de Cambridge ont ainsi réalisé la première diode électroluminescente à partir d'un polymère conjugué, le poly(*p*-phénylènevinylène) (PPV) (Figure 5). Cette diode qui a une couleur d'émission dans le vert, présente une structure assez simple, le polymère étant pris en « sandwich » entre les deux électrodes, de l'oxyde d'étain et d'indium (ITO) pour l'anode et de l'aluminium pour cathode [9]. Auparavant, au début des années 80, l'obtention de nombreux polymères conjugués par voie chimique ou électrochimique avait été grandement étudiée. C'est la seconde voie qui a dans un premier temps rencontré le plus de succès, car elle permettait de former un film de polymère directement sur l'électrode [10]. Grâce à elle, de nombreuses investigations sur les propriétés spectro-électrochimiques ont pu être réalisées. La voie chimique était négligée car elle ne donnait que des poudres insolubles. Ce n'est qu'au milieu des années 1980 qu'Elsenbaumer a effectué la synthèse d'un polymère conjugué soluble en greffant des chaînes alkyles sur le motif d'un polythiophène (PT) (Figure 5) [11, 12]. Les chaînes alkyles permettent de séparer les chaînes du polymère les unes des autres, de minimiser le phénomène de π -stacking souvent présent avec des motifs aromatiques et ainsi d'améliorer la solubilité des composés et de diminuer les phénomènes d'agrégaions nuisibles aux propriétés d'émission des polymères conjugués. Ainsi, des caractérisations en solution de polymères conjugués ont pu être réalisées et l'emploi de techniques de dépôt en solution pour la mise en forme de ces matériaux a pu être envisagé. La solubilité de ce type de polymères dans des solvants organiques a également ouvert la voie à leur utilisation dans diverses applications de l'électronique organique, comme les transistors à effet de champ [13, 14], les

diodes électroluminescentes [^{15,16}] ou les cellules solaires [¹⁷]. Ce type de matériaux a d'ailleurs la particularité de combiner une conductivité électrique élevée (supérieure à 2000 S.cm⁻¹) [¹⁸], une forte mobilité à effet de champ ($\sim 0.12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ainsi qu'un excellent rapport on/off dans les transistors [¹⁹], de très bons rendements quantiques en films minces [²⁰], et une bonne conversion en énergie solaire [²¹]. Ainsi, il sera présenté ici les diverses voies d'obtention de ces polymères et leurs différentes propriétés : conduction, émission et absorption.

I. Les polymères conjugués :

I.1 Définition :

Les polymères conjugués sont des macromolécules formées par l'alternance de simples et de doubles liaisons. Ces dernières sont délocalisées et permettent ainsi le transport des charges au sein de ces matériaux. Les polymères conjugués les plus communément utilisés sont le poly(acétylène) (PA), le poly(thiophène) (PT), le poly(pyrrole) (PPy), poly(*p*-phénylène) (PPP), le poly(*p*-phénylènevinylène) (PPV) et le polyfluorène (PF). Leur représentation est donnée sur la Figure 5.

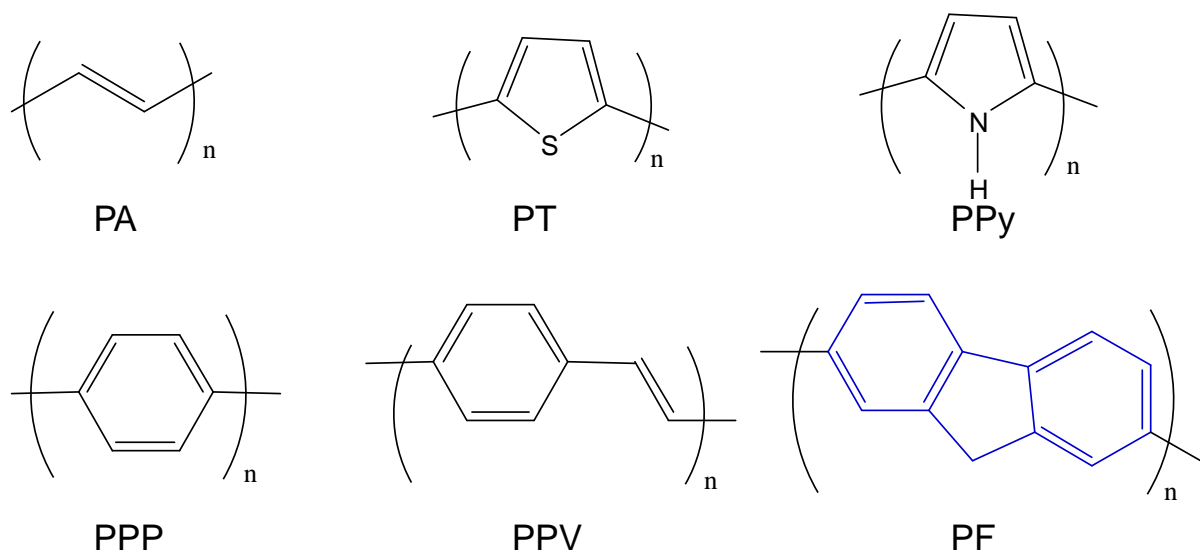


Figure 5 : Principaux motifs de polymères conjugués

I.2 Voies de synthèse :

La voie chimique étant celle qui a été privilégiée dans ce travail, c'est celle qui sera présentée de manière plus détaillée.

I.2.1 Par voie chimique

I.2.1.a Polymérisation oxydante :

Cette méthode de synthèse a été développée pour la première fois par Yoshino *et al* en 1986 pour la synthèse de polyfluorènes et de polythiophènes. Mais les composés obtenus par ce biais présentent généralement des poids moléculaires assez faibles et de nombreux défauts structuraux qui peuvent s'avérer gênants lors de leur utilisation au sein de dispositifs [22, 23]. L'agent oxydant le plus employé pour l'obtention de ce type de composé est le chlorure de fer(III), la réaction se déroulant généralement sous atmosphère inerte et à la température ambiante dans du chloroforme anhydre. (Figure 6). L'agent oxydant a ici pour rôle de former des radicaux cationiques qui permettront la formation de macromolécules par réaction de couplage.

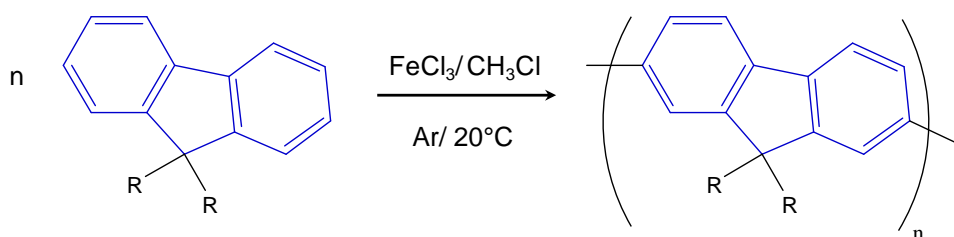


Figure 6 : Synthèse d'un polyfluorène par polycondensation oxydante

I.2.1.b Polymérisation par couplage de Yamamoto:

Le couplage de Yamamoto est l'un des modes de synthèse les plus utilisés. En effet, il permet l'obtention de polymères conjugués nombreux et variés tels que les polymères de dérivés de la pyridine [24, 25] (Figure 7), des poly(*p*-phénylènes), des polythiophènes, des poly(arylènes) [26], des polycarbazoles [27] ainsi que des polyfluorènes ou encore des polythiazoles [28]. Le couplage est activé par un complexe du Ni(0), le plus souvent $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD = cyclooctadiène) et est généralement réalisé en présence d'une base de Lewis, généralement la 2-2'-bipyridine ou la triphénylphosphine, dans du DMF. Les complexes de Ni(0) étant sensibles à l'air, ces réactions sont effectuées sous atmosphère inerte, afin d'éviter l'oxydation du composé. Cette voie de synthèse ayant été utilisée ici, le mécanisme de couplage sera présenté ultérieurement (Chapitre II paragraphe II.2).

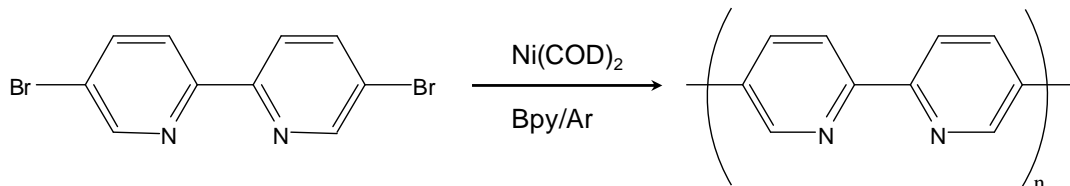
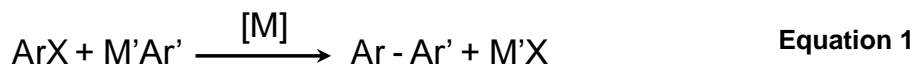


Figure 7 : Synthèse d'un polybipyridine par couplage de Yamamoto

I.2.1.c Polymérisation par réaction de couplage catalysée par un complexe métallique:

Les réactions de couplage catalysées par un complexe métallique se déroulent toutes selon trois grandes étapes (Figure 8) et suivent l'équation 1.



La première consiste en une réaction d'**addition oxydante** entre l'halogénure (ArX) et le métal au degré d'oxydation (0) du catalyseur (M^0) pour donner le complexe **1**. La deuxième étape est une réaction de **transmétallation** entre le composé **1** et le composé **2** $\text{M}'\text{Ar}'$ pour former le composé **3** avec élimination de $\text{M}'\text{X}$. Enfin la dernière étape d'**élimination réductrice** conduit au composé **4** avec la création d'une liaison C-C entre les deux groupements aromatiques et à la régénération du catalyseur.

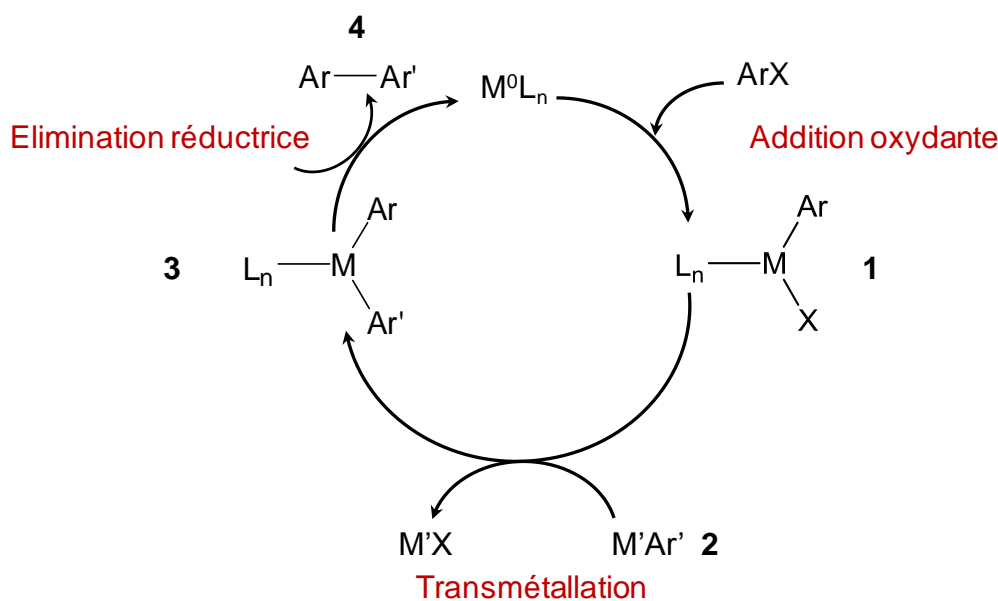


Figure 8 : Cycle catalytique classique d'une réaction de couplage

▪ Couplage de Suzuki :

Ce couplage a été découvert en 1979 et a valu à son créateur le prix Nobel de chimie en 2010. Cette réaction de couplage est celle qui a été principalement utilisée dans ce travail. Son mécanisme sera présenté de manière plus détaillée au Chapitre II paragraphe II.1. La réaction s'effectue ici entre un ester d'acide boronique aromatique qui joue le rôle de $\text{M}'\text{Ar}'$ dans le cycle catalytique et un groupement aromatique dihalogéné. Elle est catalysée par un

complexe du palladium (0), le plus souvent le tetrakis(triphénylphosphine)palladium(0) et se déroule en présence d'une solution aqueuse de base à température élevée. Cette voie de synthèse a été très utilisée pour obtenir des copolymères notamment à base de groupements fluorènes (Figure 9), fluorène-carbazoles [29], fluorène-benzothiadiazoles [30], fluorène-thiophènes [31] mais aussi pour l'obtention d'homopolymères, des polycarbazoles [32] ou des polyfluorènes [33].

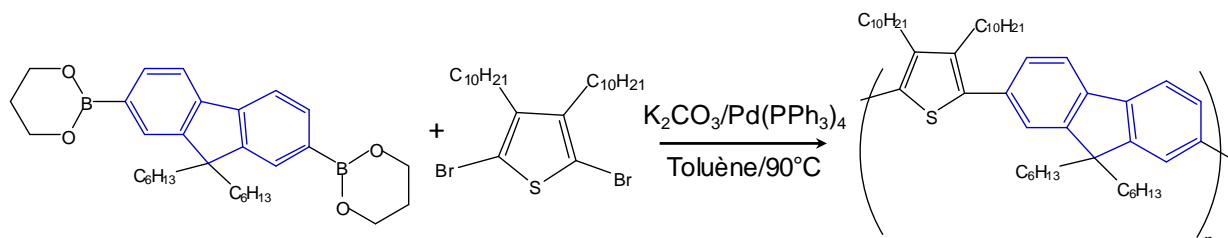


Figure 9 : Synthèse d'un copolymère à base de fluorène via un couplage de Suzuki

▪ Couplage de Stille

Cette réaction de couplage intervient entre un organoétain et un composé organique halogéné, le plus souvent aromatique. Elle est catalysée par un complexe du palladium(0), le tetrakis(triphénylphosphine)palladium(0) par exemple. Le principal inconvénient de cette réaction réside dans la toxicité de l'étain. Elle a été très utilisée pour la synthèse de copolymères à base de groupements thiophènes, car elle permet l'obtention de ces composés de façon régio-sélective [34, 35, 36] (Figure 10).

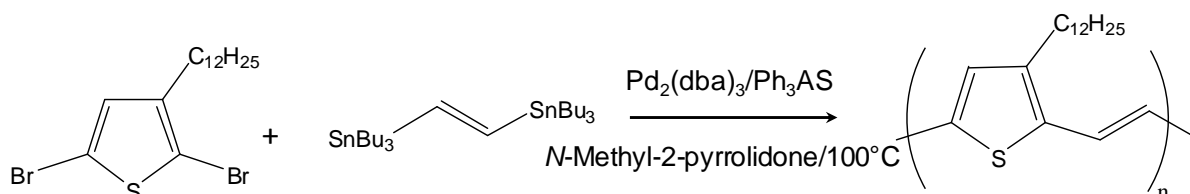


Figure 10 : Synthèse d'un copolymère à base de thiophène via un couplage de Stille

▪ Couplage de Kumada

Le couplage de Kumada s'effectue entre un composé organique halogéné et un organomagnésien halogéné ArMgX et est généralement catalysé par un complexe du $\text{Ni}(0)$. C'est une réaction qui est assez simple à réaliser mais qui, contrairement à une réaction de couplage de Stille, ne permet pas de contrôler la régiorégularité du composé obtenu. Elle a été beaucoup employée pour la synthèse de polythiophènes [25] et plus récemment pour l'obtention de polypyridines [37] ou des copolymères thiophène-pyridine [38] (Figure 11).

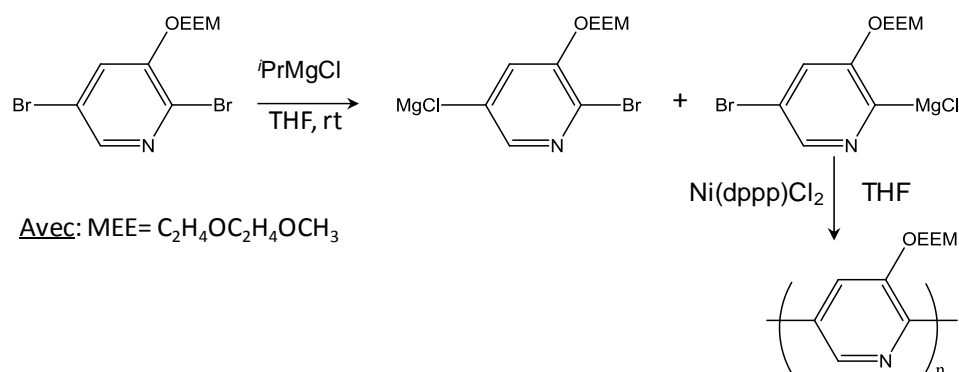


Figure 11 : Synthèse d'un polymère à base de pyridine par couplage de Kumada

Les deux réactions décrites ci-dessous sont également catalysées par des complexes métalliques mais elles ne suivent pas le cycle catalytique présenté à la Figure 8.

- Couplage de Sonogashira

La réaction de couplage de Sonogashira a été beaucoup utilisée pour l'obtention de polymères conjugués à base de motifs acétylènes et silylènes [39]. Plus récemment, elle a également permis la synthèse de polymères comportant des groupements siloxanes [40]. Ce couplage qui permet la formation d'une liaison entre un carbone hybridé sp et un autre d'hybridation sp^2 est catalysé par du palladium(0). La réaction se déroule sous atmosphère inerte et fait intervenir un composé aromatique dihalogéné et un autre composé aromatique comportant des groupes acétyléniques [41] (Figure 12).

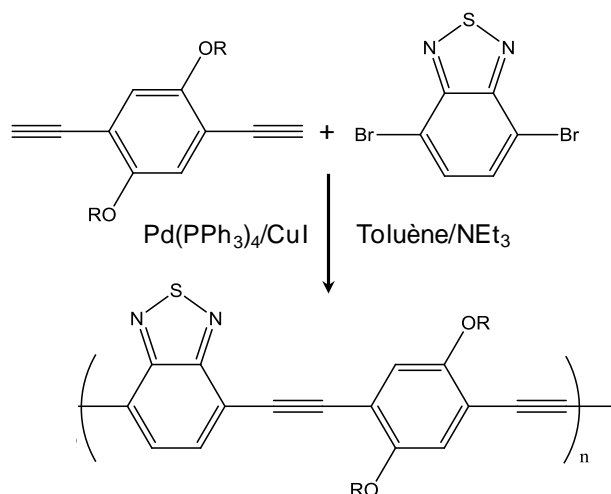


Figure 12 : Réaction par couplage de Sonogashira

▪ Réaction de Heck

Cette réaction de couplage a été découverte en 1972 et a aussi été récompensée par le prix Nobel de chimie en 2010. Cette réaction a été dans un premier temps très utilisée pour synthétiser des poly(*p*-phénylènevinylènes) [42], puis a permis l'obtention de divers polymères conjugués, en particulier des copolymères à base de groupements fluorènes. Le couplage s'effectue entre un dérivé halogéné et un alcène en présence d'un catalyseur du palladium(0) et d'une base. La réaction se déroule sous atmosphère inerte [43] (Figure 13).

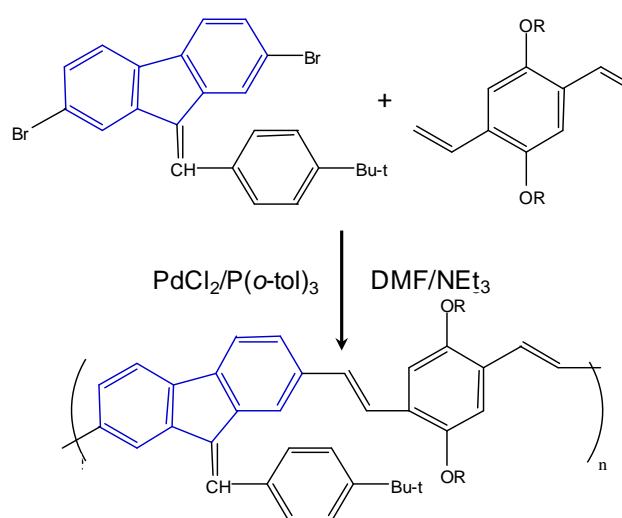


Figure 13 : Synthèse d'un copolymère par réaction de Heck

1.2.2 Par voie électrochimique

La synthèse de polymères conjugués par électrochimie peut se faire via deux voies différentes : la polymérisation oxydante sur l'anode et la polymérisation réductrice sur la cathode. La première citée est la plus facile à réaliser et par conséquent la plus exploitée. Elle présente plusieurs avantages, elle peut s'effectuer sans catalyseur, le polymère étant directement déposé sur l'électrode et l'épaisseur du film pouvant être contrôlée sans difficulté. L'électropolymérisation d'un polythiophène par cette voie-là a été publiée pour la première fois en 1982 [44]. Bien que moins développée, la voie cathodique a également permis l'obtention de polythiophène dans les années 80. Elle a été mise au point pour la première fois pour la synthèse de poly(*p*-phénylène) en présence d'un catalyseur de Ni(0) [45].

I.2.2.a. Par voie anodique :

Cette voie est principalement utilisée pour l'obtention de polypyrroles, polythiophènes et polyanilines. La première étape consiste en une oxydation du monomère en radical cation. La seconde est une réaction de couplage entre deux radicaux cationiques qui mène à la formation d'un dimère suite à une perte de protons et un réarrangement aromatique. Le dimère obtenu est ensuite plus facilement oxydable que le monomère lui-même. Il s'oxyde donc pour former à son tour un radical cation qui peut se coupler avec un autre radical. L'électropolymérisation se poursuit par une succession d'étapes analogues ^[44] (Figure 14).

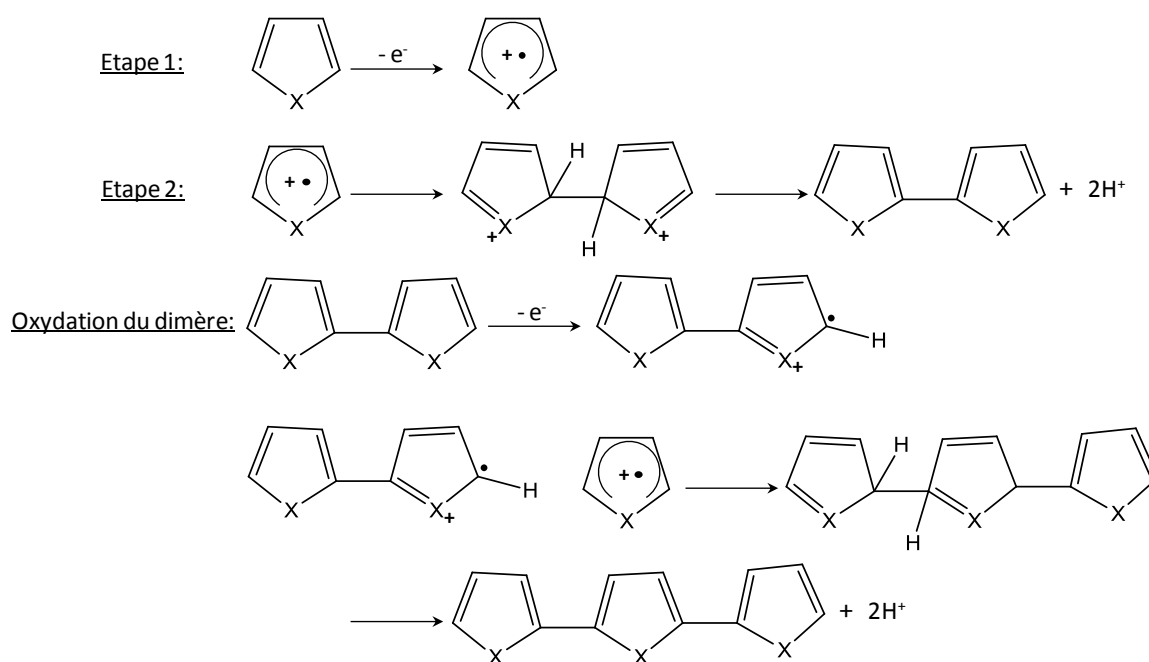


Figure 14 : Mécanisme d'électropolymérisation oxydante

I.2.2.b. Par voie cathodique :

Si la voie la plus utilisée par électrochimie pour l'obtention de polymères conjugués est la voie anodique, d'autres polymères comme les poly(*p*-phénylènevinylènes) peuvent aussi être obtenus à partir des tetrahalo-*p*-xylènes par voie cathodique. La première étape consiste à former le radical anion par élimination d'un ion halogénure, tandis que la seconde permet d'obtenir le motif vinyène. Une réaction de propagation en chaîne assure ensuite la polymérisation ^[46, 47] (Figure 15). Le solvant le plus souvent utilisé est un solvant aprotique comme le DMF et la cathode est une électrode de mercure.

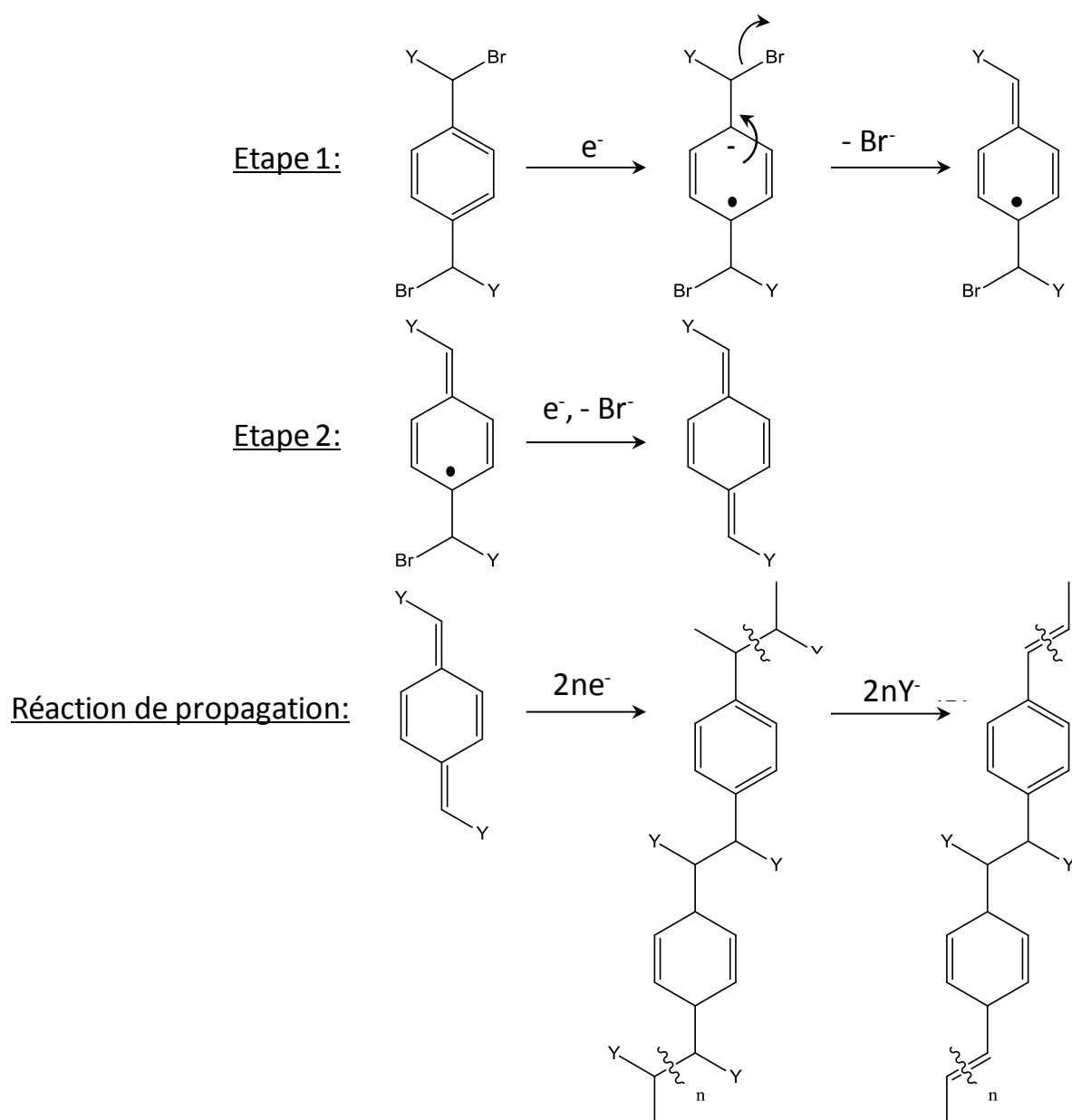


Figure 15 : Mécanisme d'électropolymérisation réductrice [⁴⁷]

I.3 Structure électronique et propriétés de conduction [⁴⁸, ⁴⁹, ⁵⁰]:

Les polymères conjugués sont constitués d'un enchaînement de liaisons carbone-carbone avec une alternance de liaisons simples et doubles. Pour décrire la structure électronique de la chaîne conjuguée d'un polymère, on prendra pour modèle la molécule d'éthylène (Figure 16).

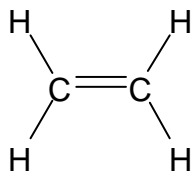


Figure 16 : Représentation de la molécule d'éthylène

Un atome de carbone possède quatre électrons de valence. Lorsque ce dernier est engagé dans une double liaison avec un autre atome de carbone, trois de ces électrons périphériques sont mis en jeu pour la formation de trois liaisons covalentes de type σ , une avec l'atome de carbone voisin et une avec chacun des deux atomes d'hydrogène qui l'entourent. Le quatrième sert lui à la création d'une liaison π . Les liaisons σ proviennent de la superposition d'une des trois orbitales sp^2 . Les liaisons π sont dues au recouvrement des orbitales $2p_z$ et responsables du phénomène de délocalisation électronique (Figure 17).

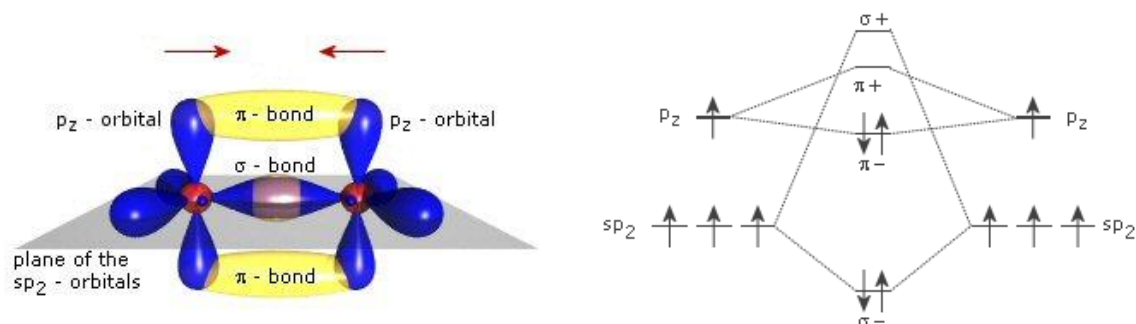


Figure 17 : Représentation des orbitales dans une double liaison C-C [⁵¹]

Les orbitales $2p_z$ sont centrées sur l'atome de carbone et perpendiculaires au plan où se trouvent les liaisons σ . Le recouvrement de ces dernières donnent lieu à la formation de deux orbitales moléculaires, l'une appelée orbitale moléculaire liante (orbitale π) ou HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), l'autre appelée orbitale moléculaire non liante (orbitale π^*) ou LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La première est la plus stable, donc la plus basse en énergie, elle est peuplée par deux électrons tandis que l'autre, plus haute en énergie, est vide. Le long de la chaîne conjuguée d'un polymère, il y a donc alternance d'orbitales moléculaires π occupées et d'orbitales moléculaires vides. En considérant un cas idéal, où toutes les orbitales seraient énergiquement très proches les unes

des autres, il est alors possible de les assimiler à des bandes électroniques. Ainsi les orbitales moléculaires occupées constituent une bande appelée bande de valence et les orbitales inoccupées une bande appelée bande de conduction. Ces deux dernières sont séparées par une bande qui porte le nom de bande interdite ou bande GAP. La largeur de cette bande interdite pour la majorité des polymères conjugués est généralement comprise entre 2 et 3 eV, ce qui fait d'eux des semi-conducteurs (Figure 18). Ils possèdent donc une bande interdite suffisamment petite pour qu'un électron puisse quand même passer de la bande de valence vers la bande de conduction et ont donc une conduction électrique intermédiaire entre celle des métaux et des isolants.

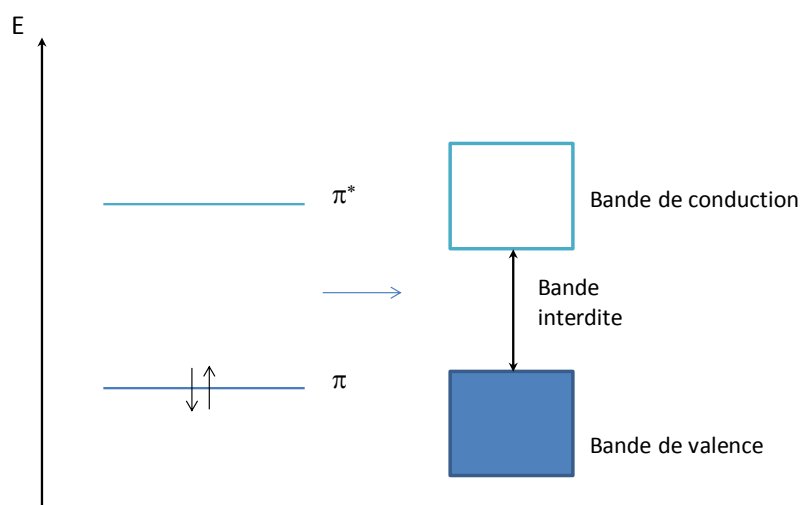


Figure 18 : Structure électronique d'une double liaison C-C dans un polymère conjugué

C'est cette structuration électronique particulière et le phénomène de délocalisation électronique le long de la chaîne conjuguée qui permettent le transport des charges au sein de ces matériaux.

I.4 Propriétés d'absorption et d'émission :

Lorsqu'un composé est excité par une source lumineuse (λ_{exc}), il absorbe de l'énergie et il se produit alors différents phénomènes de dissipation de cette dernière, appelés phénomènes de relaxation. Certains correspondent à des relaxations radiatives (avec émission de lumière) comme la fluorescence ou la phosphorescence, d'autres sont des phénomènes dits non radiatifs (sans émission de lumière) comme la conversion interne (CS) ou le croisement inter-système (CIS) (Figure 19). La fluorescence, transition radiative entre deux états de même multiplicité de spin se traduit par l'émission d'un photon à une énergie et donc à une longueur d'onde ($\lambda_{ém}$) bien particulière. Cette énergie correspond à une transition de l'état vibrationnel zéro (V_0) de l'état excité S_1^* vers l'un des différents états vibrationnels de l'état

fondamental (S_0). S'il se produit des transitions vers chacun des états vibrationnels de l'état fondamental, le spectre d'émission du composé doit dans un cas idéal comporter autant de maximum d'émission qu'il n'y a de transitions. Le croisement inter-système provoque l'apparition d'un état triplet de plus basse énergie responsable du phénomène de phosphorescence.

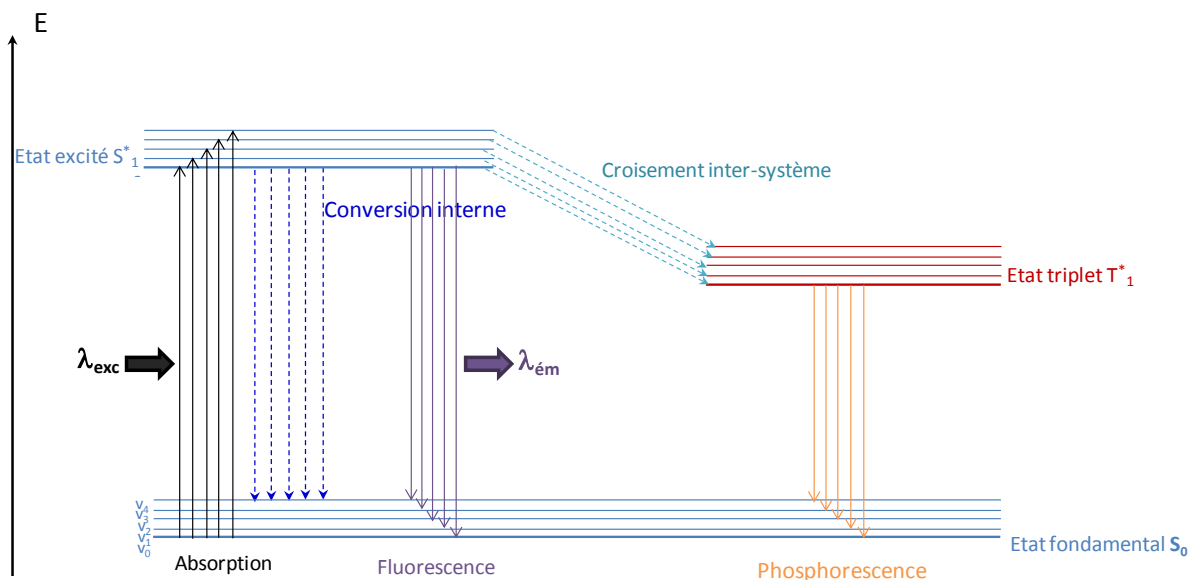


Figure 19 : Représentation simplifiée du diagramme de Jablonski

L'allure des spectres d'absorption des polymères conjugués est attribuée à des transitions de type $\pi-\pi^*$ et celle de leur spectre d'émission à des transitions de type $\pi^*-\pi$. Pour obtenir un polymère émettant dans le bleu, couleur d'émission difficile à obtenir et à laquelle nous nous sommes intéressés ici (Chapitre I, paragraphe IV.5), les motifs fluorophores les plus utilisés sont les groupements phényle, fluorène, pyridine ou furane. La quasi-totalité de ces polymères présentent une bande d'absorption large avec un maximum compris entre 300 et 500 nm [52].

Des études ont montré que pour les polymères conjugués, la longueur moyenne de chaîne a une influence sur leurs propriétés d'émission et d'absorption. Cela a été confirmé de manière expérimentale pour plusieurs types de groupements : l'acétylène [53], le thiophène [54], le phénylène [55], le phénylvinylène [56] et le fluorène [57]. Ces études ont été réalisées sur des oligomères comportant un nombre de motifs définis et variés. Pour le thiophène par exemple, l'absorbance et l'émission du composé augmentent avec le nombre de motifs de la chaîne. C'est-à-dire que plus la conjugaison est importante, plus l'absorption et l'émission sont intenses. Des observations similaires ont été faites sur les valeurs des rendements quantiques de luminescence mesurées. Physiquement, le rendement quantique de luminescence

correspond au rapport entre le nombre de photons absorbés et le nombre de photons réémis par le composé. En solution, des valeurs comprises entre 7 et 40% ont été observées lorsque la longueur de chaîne augmente. En phase solide, les maxima d'absorption et d'émission sont généralement décalés vers le rouge en comparaison de ceux enregistrés en solution et les valeurs des rendements quantiques diminuent de manière significative. Pour les polythiophènes par exemple, le maximum d'émission passe de 560 nm en solution à 740 nm en phase solide. Pour d'autres polymères conjugués, des bandes d'émission supplémentaires apparaissent. Ces modifications dans l'allure des spectres ont toutes pour principal effet la diminution des valeurs de rendements de photoluminescence. Pour le thiophène par exemple, une baisse significative de 38% du rendement a été mesurée lors du passage de la solution à la phase solide. Ces modifications de spectre sont généralement expliquées par deux phénomènes : la formation d'agrégats en phase solide et/ou la formation d'exciplexes émettant à plus basse énergie. La présence d'agrégats engendre des phénomènes de migration des excitons (paire e^-/h^+) qui vont avoir tendance à se relaxer et donner lieu à une émission provenant de niveau plus bas en énergie et donc de plus grandes longueurs d'ondes. Les exciplexes sont des espèces connues pour produire des émissions de plus basse énergie ou des transitions non radiatives.

En influant ainsi sur les propriétés photo-optiques, ces deux phénomènes demeurent à l'heure actuelle une des principales sources nuisibles aux performances des dispositifs construits avec ces matériaux.

I.5 Les polyfluorènes :

I.5.1 Introduction :

Les polyfluorènes font partie de la classe des polymères à structure rigide au même titre que les poly(*p*-phénylènes) et de leurs dérivés (poly(*p*-phénylènevinylènes), poly(phénylèneéthynylènes),...). Cette classe de matériaux se caractérise par une longueur de conjugaison et une délocalisation des charges étendues, liées à la planarité et à la rigidité de leurs structures [58]. Cette délocalisation électronique influe sur la valeur de leur GAP, sur leurs coefficients d'absorption, et sur leurs rendements quantiques d'émission. Comme de nombreux polymères conjugués photoactifs, les polyfluorènes peuvent être utilisés dans des dispositifs divers et variés tels que les diodes électroluminescentes, les cellules photovoltaïques ou encore les lasers. Ces matériaux présentent l'avantage de conjuguer de bonnes propriétés optiques et de conduction (bonne conduction de trous, mobilité de charges supérieure à $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et sont également faciles à mettre en œuvre. Les polyfluorènes sont réputés pour avoir des propriétés d'émission particulièrement intéressantes. Ils émettent dans la partie bleue du spectre visible et présentent généralement des rendements quantiques élevés en solution (jusqu'à 100%) ou en film mince (de l'ordre de 40%). Ils sont aussi réputés pour leur grande stabilité ; ils sont en effet stables à l'air et extrêmement photostables. Le carbone en position 9 sur le motif fluorène (Figure 20) est très facilement fonctionnalisable, ce qui permet d'offrir un large choix de substituants et en particulier d'améliorer grandement la solubilité du polymère souhaité par l'introduction de chaînes alkyles.

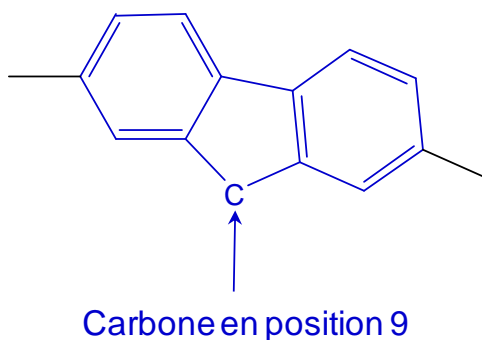


Figure 20 : Le motif fluorène

I.5.2 Propriétés et caractéristiques des polyfluorènes :

I.5.2.a Les différentes voies de synthèse :

Les polyfluorènes sont essentiellement obtenus par voie chimique. Ils représentent l'une des classes de polymères conjugués les plus facilement accessibles [22]. Les réactions de couplage de Yamamoto, de Stille ou de Suzuki fournissent des polymères bien définis et hautement conjugués et donnent lieu à des composés faciles à mettre en œuvre. La réaction de Yamamoto s'effectue entre des 2,7-dibromo-fluorènes disubstitués en position 9 en présence de Ni(0) [59]. La réaction de Suzuki est catalysée par du palladium(0) et met en œuvre un couplage entre des dérivés du 2,7-dibromofluorène et des dérivés du 2,7-diboronylfluorène [31, 33, 60]. Le couplage de Stille s'effectue également en présence d'un catalyseur du palladium(0) entre un organoétain et des dérivés du 2,7-dibromofluorène. Cette dernière réaction est particulièrement employée pour la synthèse de copolymères fluorène-thiophène [61].

I.5.2.b Les propriétés d'absorption et d'émission:

La première utilisation d'un polyfluorène, le poly(9,9'-di-n-hexylfluorène), dans une diode électroluminescente organique remonte à 1991 [62]. La couche émettrice de cette diode avait été déposée à la tournette à partir d'une solution de chloroforme. L'anode était, quant à elle, constituée d'ITO et la cathode d'un alliage composé de magnésium et d'indium (Figure 21). Ce premier dispositif a donné lieu à une diode ayant une couleur d'émission dans le blanc-bleu ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$).

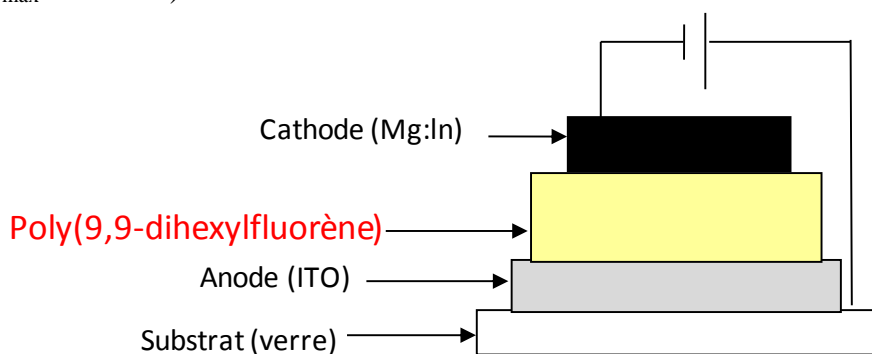


Figure 21 : Première diode polymère réalisée à partir d'un polyfluorène

Les polyfluorènes sont connus pour être semi-cristallins et présenter une température de transition cristal-liquide vers 160°C. De part ces propriétés, les polyfluorènes peuvent prendre des conformations différentes : une phase amorphe α qui est la plus commune et la mieux comprise, une phase α' très voisine de la phase α et une phase β , dite mésomorphe et réputée

pour être plus ordonnée et plus plane que la phase α . La phase β ne peut être obtenue que par des traitements particuliers (solvant, température). Des études montrent par exemple, que la phase β peut être obtenue lorsque le film réalisé à partir d'une solution de polyfluorène est recuit à une température bien inférieure à la température d'ébullition du solvant, ce dernier s'évaporant ainsi très lentement. La phase β peut aussi être obtenue par ajout de petites portions d'un solvant dans lequel le polyfluorène n'est pas soluble (cyclodécane, diiododécane, octanol, ...) dans un solvant où il a déjà été solubilisé. Cette phase est utilisée dans certaines études pour augmenter les performances des diodes réalisées à partir d'un polyfluorène car les propriétés photophysiques de ces polymères diffèrent selon leur conformation [63].

Phase α :

La structure de la forme α est présentée sur la Figure 22.



Figure 22 : Structure d'un polyfluorène en phase α

Dans cette géométrie, le spectre d'absorption d'un polyfluorène en solution comporte une bande large et non structurée allant de l'UV vers le proche visible. Cette bande correspond à des transitions π - π^* et est comprise entre 320 et 410 nm avec un maximum situé à 380 nm. Le spectre d'émission présente une bande d'émission structurée dans le bleu avec deux maxima à 420 et 445 nm et un épaulement à 470 nm [64, 65, 66]. Les spectres d'absorption et d'émission présentés sur la Figure 23 sont ceux obtenus dans cette étude et sont identiques à ceux reportés dans la littérature pour la phase α . En effet, nous n'avons pas décelé la présence de bandes d'émission ou d'absorption indiquant la présence de macromolécules en phase β au sein de notre polyfluorène.

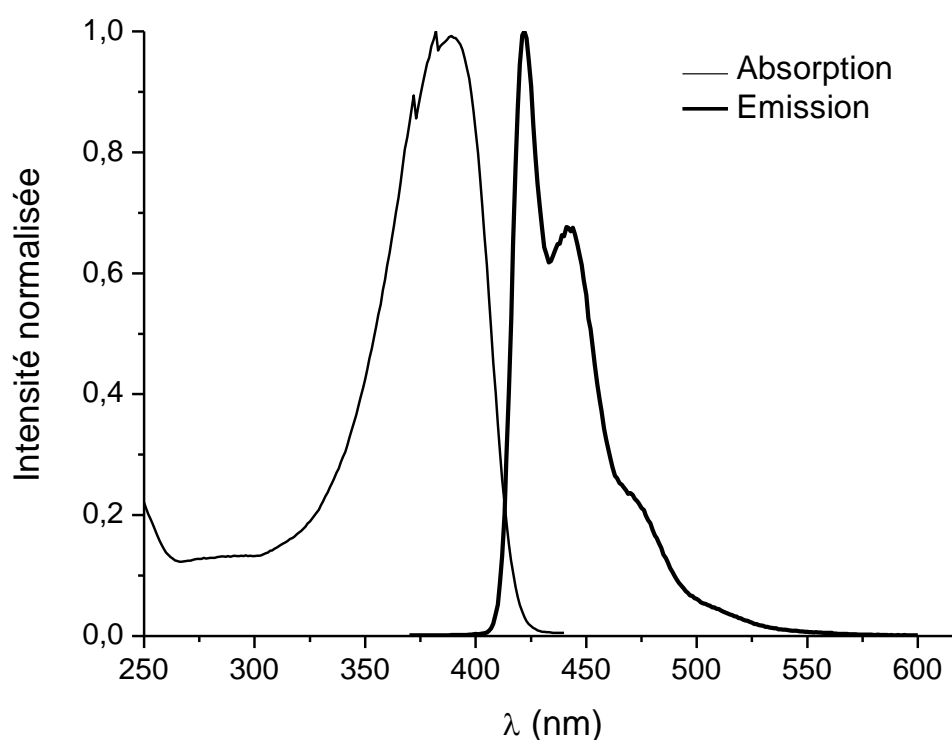


Figure 23 : Spectres d'émission et d'absorption en solution du polyfluorène en phase α

La bande d'émission d'un polyfluorène étant bien structurée, il est possible d'attribuer les transitions de l'état excité singulet de plus basse énergie vers les différents modes vibrationnels de l'état fondamental. Ainsi la bande d'émission la plus intense avec un maximum à 420 nm correspond à la transition (0-0), celle à 445 nm à la transition (0-1) et l'épaule à 470 nm, à la transition (0-2) (Figure 24) [⁶⁷, ⁶⁸, ⁶⁹].

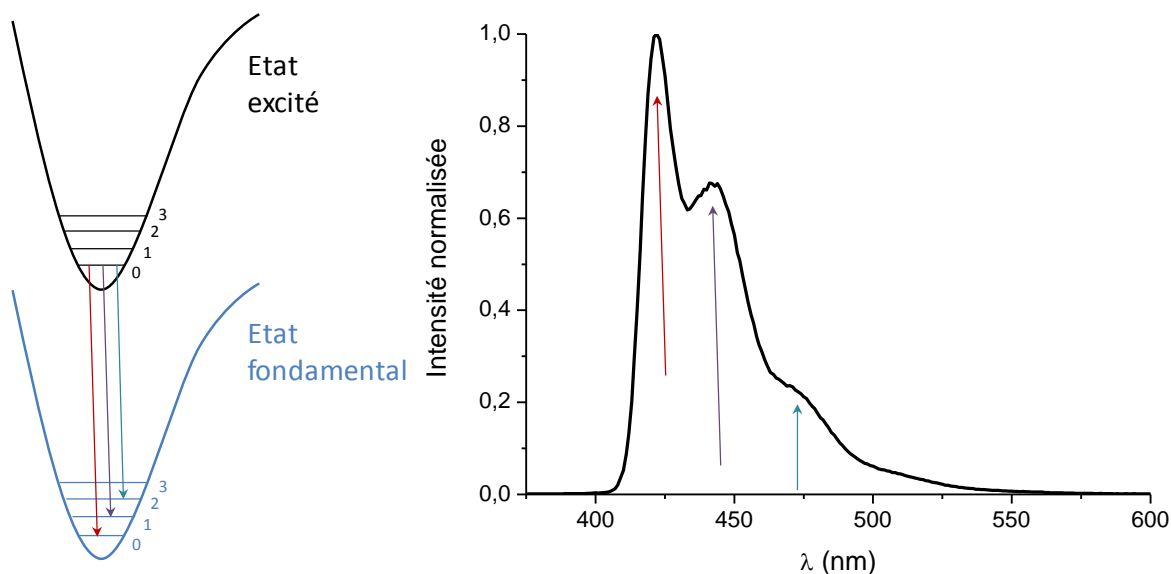


Figure 24 : Structuration de la bande d'émission du polyfluorène en phase α

En film, lorsque les chaînes du polymère ne sont soumises ni à des phénomènes d'agrégation, ni à des phénomènes d'interactions inter ou intra-chaînes, les propriétés d'absorption et d'émission de ces composés ne diffèrent que très légèrement de celles en solution. Les maxima des spectres d'émission et d'absorption sont généralement décalés de quelques nanomètres vers le rouge, mais la structuration des bandes reste semblable.

▪ Phase β :

La structure chimique d'un polyfluorène en phase β est présentée à la Figure 25.

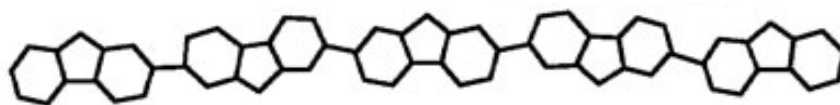


Figure 25 : Phase β d'un polyfluorène

Les bandes d'absorption et d'émission du polyfluorène en phase β sont décalées vers le rouge par rapport à celles observées avec la phase α . Ce déplacement s'explique par une conjugaison plus importante au sein de la chaîne conjuguée. [70, 71, 72]. Les spectres d'absorption et d'émission sur film mince d'un polyfluorène contenant une fraction de macromolécules en phase β sont reportés sur la Figure 26. Le spectre d'absorption présente

une bande large avec un maximum à 390 nm attribuable aux macromolécules en phase α et une bande plus étroite avec un maximum à 435 nm correspondant aux transitions de l'état fondamental S_0 vers l'état excité S_1 des macromolécules en phase β . La plus faible énergie des transitions relatives à la phase β s'explique par une plus forte conjugaison des chaînes du polymère. Le spectre d'émission est constitué d'une bande structurée dans le bleu avec des maxima à 440, 468 et 500 nm et un épaulement à 533 nm. Pour un polyfluorène où des macromolécules des deux phases sont présentes, en absorption c'est la phase α qui prédomine sur le spectre, tandis qu'en émission c'est la phase β et ce même pour de très faibles fractions de macromolécules en phase β (fraction inférieure à 10%). Le maximum à 440 nm est attribué à la transition (0-0) de l'état vibrationnel v_0 de l'état excité S_1 vers l'état vibrationnel V_0 de l'état fondamental S_0 [73].

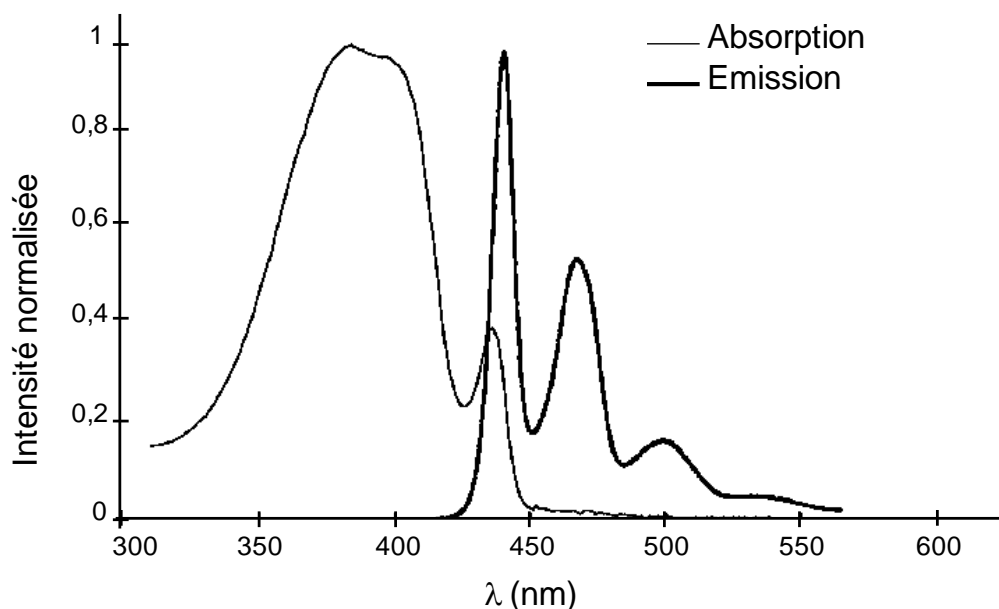


Figure 26 : Spectres d'absorption et d'émission en film mince d'un polyfluorène comportant une fraction de macromolécules en phase β [70]

I.5.2.c Les propriétés de conduction :

Comme la plupart des polymères conjugués, les polyfluorènes sont étudiés par voltamétrie cyclique afin de déterminer leur GAP et la position de leurs niveaux HOMO et LUMO. Les polyalkylfluorènes présentent un niveau HOMO situé à -5,5 eV, un niveau LUMO à -2,4 eV et un GAP de 3,1 eV. Ces composés ont un niveau HOMO élevé, ce qui leur confère une bonne capacité à conduire les trous [31]. En revanche, leur niveau LUMO est

élevé en comparaison du niveau de Fermi des cathodes couramment utilisées et l'injection des électrons dans ce type de matériaux est difficile.

1.5.3 Avantages et inconvénients:

Comme mentionné dans l'introduction, ces polymères ont l'avantage de présenter des rendements quantiques de photoluminescence élevés, pouvant atteindre 100% en solution [³³] et autour de 40% en film, ce qui fait d'eux des candidats intéressants pour leur utilisation comme émetteurs dans des diodes électroluminescentes. En revanche, leur principal point faible est lié à l'apparition d'une large bande d'émission dans le vert en phase solide, avec un maximum situé à 550 nm (Figure 27). Des études ont montré que le temps de recuit du film et l'exposition de ce dernier à l'air avaient un effet sur l'intensité de cette bande [^{28, 73}].

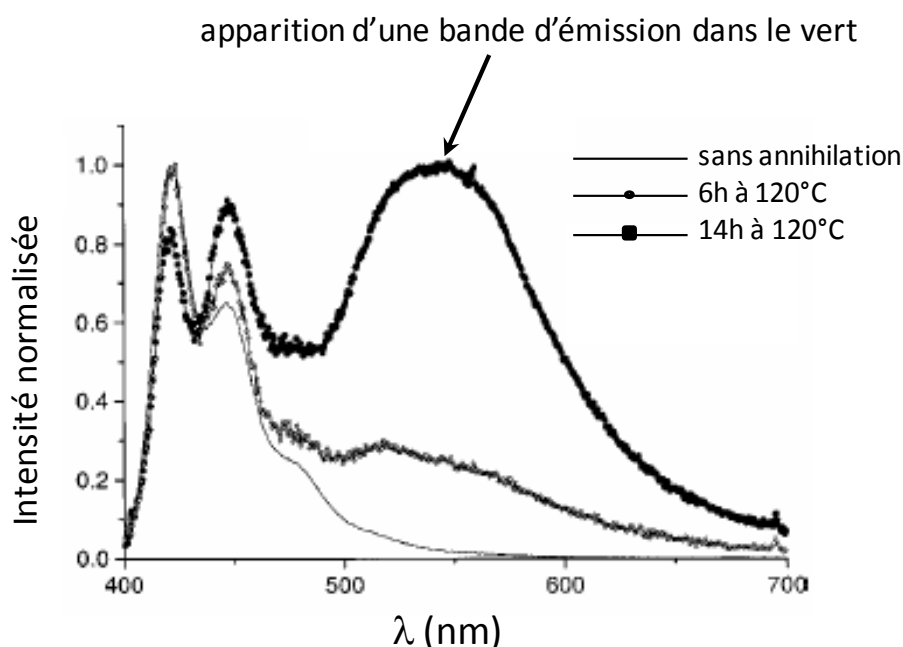


Figure 27 : Spectre de photoluminescence d'un film mince de PF en fonction du temps de recuit à l'air

Plusieurs hypothèses sont fournies pour expliquer l'apparition de cette émission dans le vert. La première d'entre elles est la formation de groupements fluorénones par oxydation du fragment fluorène (Figure 28) [^{74, 75, 76}].

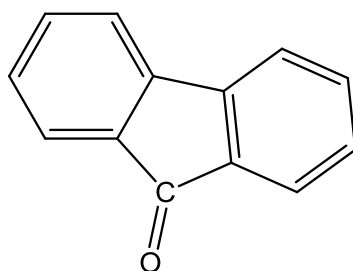


Figure 28 : Motif fluorénone

Plusieurs causes sont données pour expliquer la présence de groupements fluorénones au sein des polyfluorènes : ces groupements se formeraient pendant la synthèse et seraient liés à des phénomènes de photo-oxydation du groupement fluorène, ou ils apparaîtraient seulement pendant la caractérisation du dispositif et seraient cette fois-ci dus à des phénomènes d'électro-oxydation survenant lors de l'augmentation du courant parcourant la diode.

Une autre explication à la présence de la bande d'émission dans le vert serait la formation d'agrégats entre les différentes chaînes du polymère qui générerait des excitons de plus basse énergie émettant des rayonnements de plus grande longueur d'onde [77, 78], ou bien encore de la formation d'exciplexes. En effet, en phase solide, les chaînes des polyfluorènes ont tendance à être soumises au phénomène de π -stacking. Les chaînes du polymère ont tendance à former des empilements. Ce phénomène de π -stacking se visualise très bien en AFM et se distingue par la présence de structures fibreuses. La longueur des chaînes du polymère ou des oligomères (10 nm ici) constituent la largeur des fibrilles observées par AFM (Figure 29).

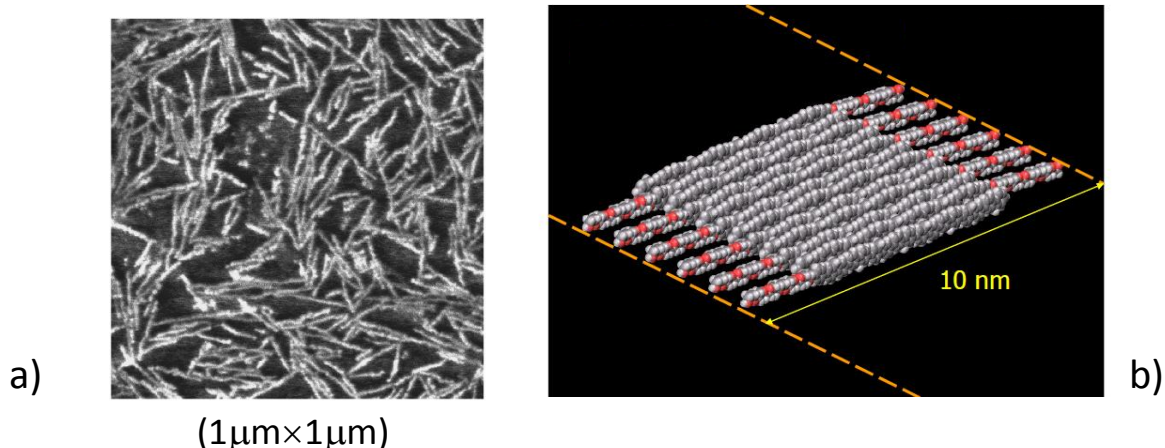


Figure 29 : a) Image AFM et b) modélisation du phénomène de π -stacking sur des oligomères de groupements fluorènes [79]

Cette bande dans le vert a malheureusement pour effet de modifier la couleur d'émission initiale du composé mais a également une influence néfaste sur l'intensité lumineuse produite

par le polymère. Une des solutions envisagées pour pallier cet inconvénient serait d'introduire des groupements autres que le fluorène au sein de la chaîne, afin de diminuer les phénomènes d'agrégation avancés [66, 72].

L'introduction de groupements différents au sein de la chaîne permet une modification de la conjugaison de cette dernière et par conséquent un changement des propriétés de conduction et d'émission du composé. Le groupement fluorène est un des groupements les plus utilisés pour la fabrication de copolymères car il permet d'obtenir toute la gamme du visible (Figure 30).

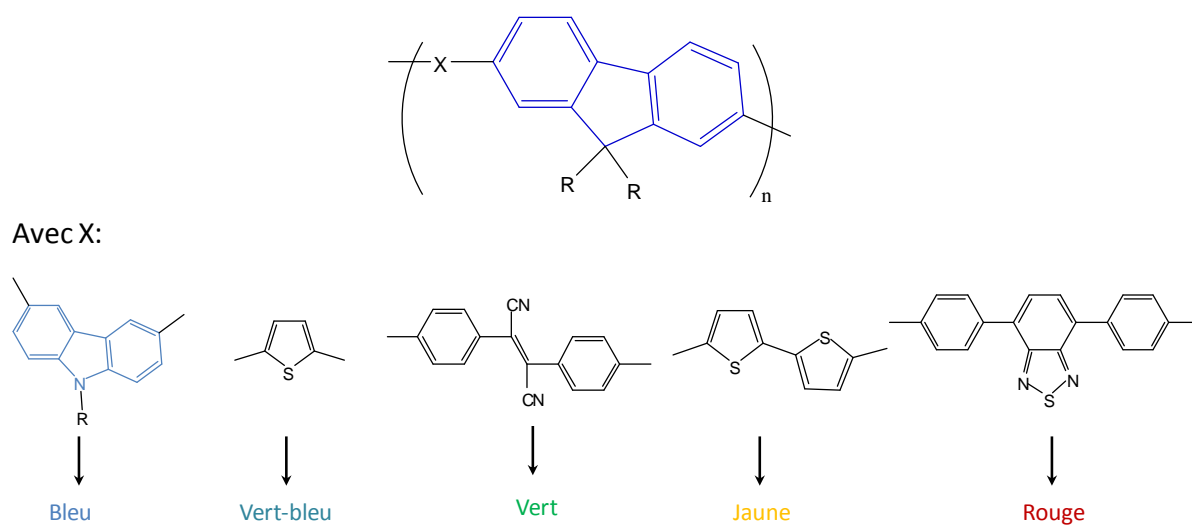


Figure 30 : Couleurs d'émission de différents copolymères à base de fluorène

I.6 Les polycarbazoles :

I.6.1 Introduction :

Les dérivés du carbazole et les polycarbazoles présentent un grand intérêt du fait de leur importante stabilité thermique et photochimique. Ce sont des matériaux plurifonctionnels: photoconducteurs [⁸⁰], matériaux photoréfractifs [^{81, 82}], transporteurs de trous [⁸³] et luminescents [⁸⁴]. En particulier, leurs propriétés photoconductrices et leurs fortes absorptions dans la partie UV du spectre électromagnétique en font de bons candidats pour de nombreuses applications de l'électronique organique: les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) [^{85, 1}], les transistors à effet de champ (OFETs) [⁸⁶] et les cellules photovoltaïques organiques (OPCs) [⁸⁷].

En dépit du champ varié de ces applications possibles, les polycarbazoles demeurent encore peu étudiés en comparaison d'autres polymères conjugués (polyacétylène, polyphénylène vinylène, polythiophène, polyfluorène) [⁸⁸]. L'une des raisons principale pour expliquer cette étude moins approfondie est la difficulté que présente l'isolation des polycarbazoles. En effet, pendant longtemps, la synthèse de polycarbazoles nécessitait le recours à des techniques d'électrochimie. Il existait peu de synthèses satisfaisantes par voie chimique [⁸⁹].

Du point de vue des voies d'accès chimiques, le groupement carbazole offre cependant de nombreux avantages. Son atome d'azote est facilement substituable, ce qui permet d'améliorer la solubilité du composé désiré, ou encore d'en modifier les propriétés optiques ou électroniques. A titre d'exemple, la fonctionnalisation de l'azote par des groupements alcoxy ou amino peut entraîner une augmentation du niveau HOMO du composé et favoriser ainsi l'injection des trous au sein du matériau. A contrario, une fonctionnalisation par des groupements transporteurs d'électrons comme l'oxadiazole, provoque un abaissement du niveau HOMO [⁹⁰].

Enfin, le couplage des groupements carbazole peut se faire soit en position 3 et 6, soit en position 2 et 7, ce qui donne lieu à deux types de polycarbazoles, aux propriétés et aux applications différentes : les poly(3,6-carbazoles) et les poly(2,7-carbazoles) (Figure 31) [⁹¹].

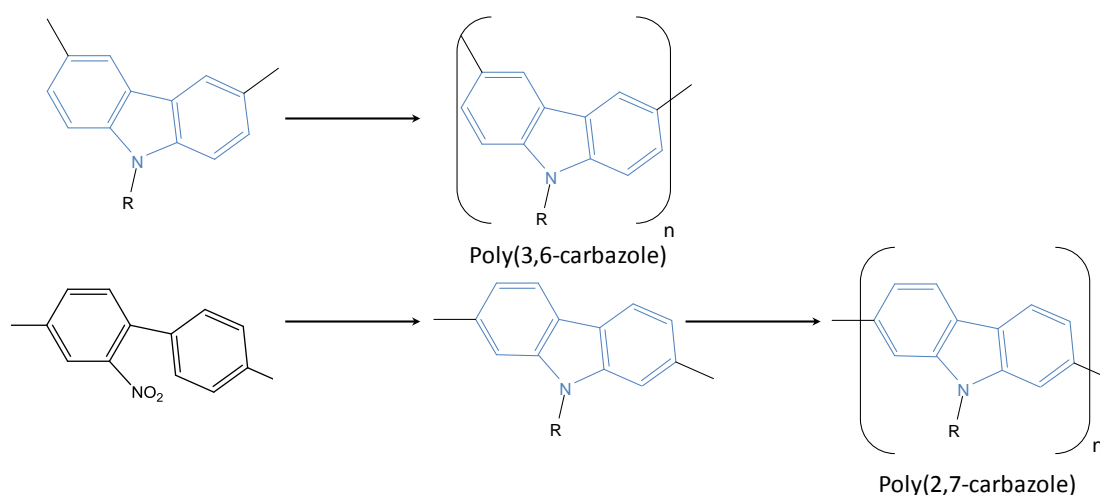


Figure 31 : Les différents types de polycarbazoles

La plupart des polycarbazoles synthétisés jusqu'alors sont obtenus à partir d'un couplage 3,6, car le couplage en ces positions est beaucoup plus facile. En raison de la forte réactivité des positions 3 et 6, la synthèse du 3,6-dibromocarbazole, monomère le plus souvent utilisé pour la synthèse par voie chimique des poly(3,6-carbazoles), se fait aisément par bromation du 9H-carbazole par le *N*-bromosuccimide. De plus le 9H-carbazole constitue un produit de départ très peu coûteux (100 g : env. 40 €). En revanche, l'obtention du 2,7-dibromocarbazole requiert plusieurs étapes de synthèse. La fonctionnalisation du carbazole ne peut s'effectuer directement en position 2 et 7 et il est par conséquent nécessaire d'utiliser un autre réactif de départ que le 9H-carbazole [92]. Afin de s'affranchir de ces étapes de synthèse supplémentaires, nous avons décidé de nous orienter vers les poly-(3,6carbazoles), dont nous allons présenter les propriétés.

1.6.2 Mobilité de charges dans les dérivés du carbazole

Le carbazole est connu pour être un excellent conducteur de trous et de nombreuses études sur les propriétés de conduction de ce groupement et de ses dérivés ont été reportées dans la littérature [93, 94]. Bon nombre de dérivés du carbazole sont d'ailleurs utilisés afin d'améliorer les rendements de diodes électroluminescentes. Ces composés ont pour rôle de faciliter l'acheminement des trous vers la couche émettrice et de favoriser ainsi la recombinaison des charges au sein de celle-ci. Ainsi, de nombreuses mesures de mobilité de charges sur des films minces d'oligomères de *N*-alkyl-3,6-carbazoles ont été effectuées par la technique de time-of-flight. Une mobilité de trous de $2.10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a été mesurée pour un trimère du *N*-hexyl-3,6-carbazole [95] et une mobilité de $1.10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour des oligomères du *N*-butyl-3,6-carbazole [86] et pour des pentamères du *N*-octylcarbazole [96]. Ces composés

sont tous constitués du groupement carbazole substitué par une chaîne alkyle, seul le nombre de motifs les différencie.

Ces valeurs sont supérieures par deux à trois ordres de grandeur à celles évaluées pour des polymères comportant des carbazoles en groupement pendants ^[91]. Ces différents travaux tendent donc à montrer que la conjugaison de groupements carbazoles au sein d'un composé confère à celui-ci des propriétés de transport de charges particulièrement intéressantes.

I.6.3 Etude des poly(3,6-carbazoles)

Au même titre que les polyfluorènes, les poly(3,6-carbazoles) ont également été utilisés comme émetteurs bleus dans des diodes électroluminescentes. Leurs propriétés de conduction associées à une bonne capacité à former des films de qualité en font de bons candidats pour la fabrication de diodes polymères. En 1996, la première diode électroluminescente est d'ailleurs réalisée avec ce type de matériau ^[97] (Figure 32).

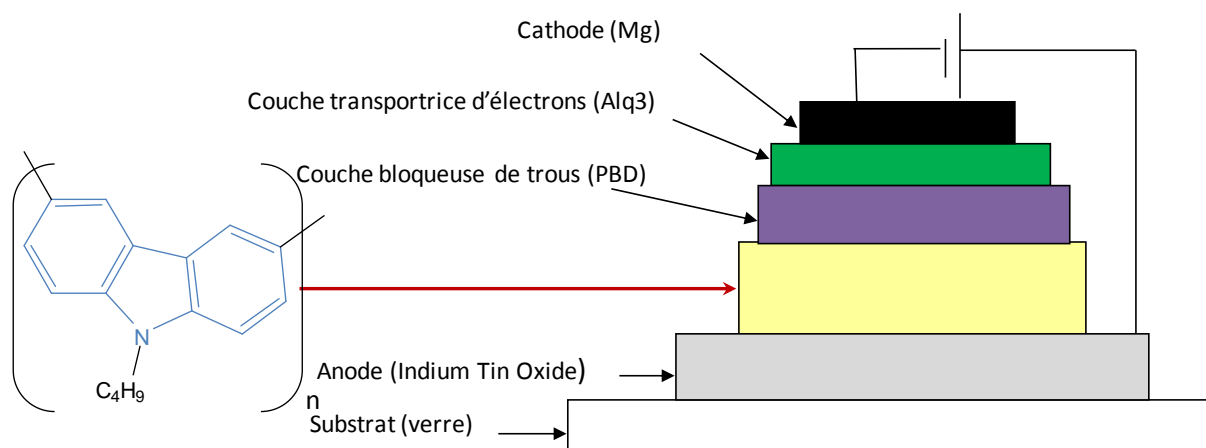


Figure 32 : Première diode électroluminescente réalisée avec un poly(3,6-carbazole)

I.6.3.a Les différentes voies de synthèse

Les poly(3,6-carbazoles) peuvent s'obtenir par électrochimie soit par polymérisation oxydante ^[98] soit par électroréduction de monomères bromés en présence de nickel(0) ^[99]. Le monomère est ici oxydé ou réduit pour donner des espèces radicalaires qui se couplent pour former des chaînes macromoléculaires.

La polymérisation oxydante est également réalisable par voie chimique en utilisant du chlorure de fer(III) comme agent oxydant ^[100]. Mais des études ont montré que cette voie de

synthèse conduisait le plus souvent à la dimérisation du carbazole. La polymérisation réductrice peut aussi s'effectuer par voie chimique, à l'aide d'une réaction de type Grignard à partir d'un 3,6-dihalocarbazole [⁹⁰].

Enfin, la synthèse des poly(3,6-carbazoles) peut s'envisager par des réactions de couplage, selon les méthodes de Yamamoto ou de Suzuki. La réaction de Yamamoto est la plus couramment utilisée pour la synthèse par voie chimique de ce type de composé. C'est d'ailleurs par cette voie là qu'il a été possible d'obtenir les premiers poly(3,6-carbazoles) avec un poids moléculaire élevé ($M_w > 10^5$) [²⁷].

I.6.3.b Les propriétés d'absorption et d'émission

Les poly(3,6-carbazoles) sont connus pour absorber dans l'UV. Leur bande d'absorption en solution est assez large, comprise entre 220 et 380 nm et constituée de deux maxima dont le premier est situé vers 260 nm et le deuxième vers 310 nm [^{97, 101, 102}]. Les spectres d'émission de ces composés en solution présentent une bande située dans le bleu avec un seul et unique maximum à 425 nm. Les spectres d'absorption et d'émission présentés sur la Figure 33 sont ceux qui ont été obtenus dans cette étude ; ils sont très semblables à ceux reportés pour les poly(3,6-carbazoles).

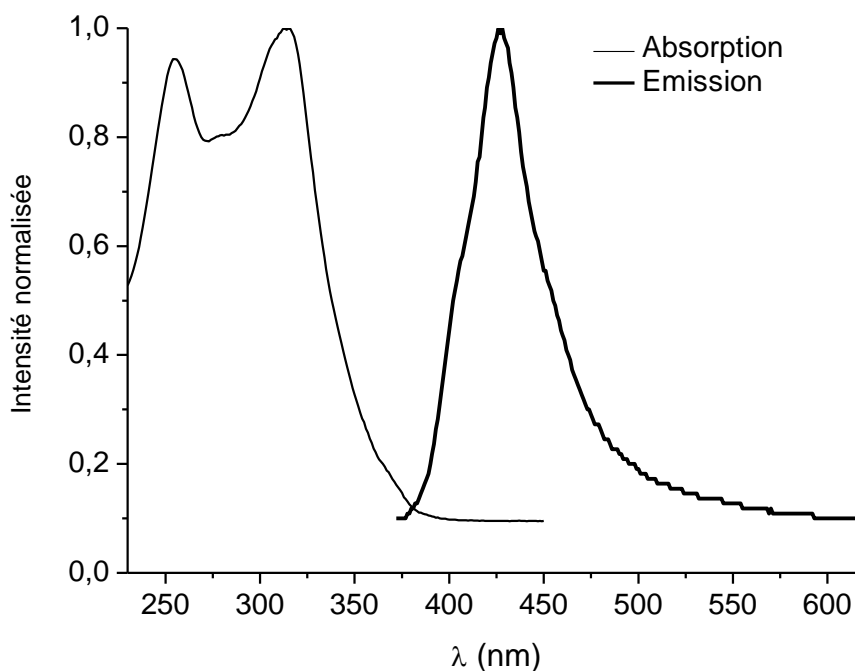


Figure 33 : Spectres d'émission et d'absorption d'un poly(3,6-carbazole) en solution

Les valeurs des rendements quantiques de photoluminescence en phase solide données dans la littérature pour ce type de composés sont généralement plus faibles que celles des polyfluorènes qui sont réputés pour être parmi les polymères conjugués les plus performants

en terme de luminescence [⁴⁸]. Le rendement quantique de photoluminescence en film mince le plus élevé reporté pour un poly(3,6-carbazole) est de 20%. L'azote du motif carbazole est ici fonctionnalisé par un groupement trioxadécyle [¹⁰³].

I.6.3.c Propriétés de conduction

Afin de déterminer leurs niveaux HOMO et LUMO, les poly(3,6-carbazoles) ont également été étudiés par voltampérométrie cyclique [¹⁰¹]. Le niveau HOMO se trouve à -5,0 eV, le GAP est de 3,4 eV et le niveau LUMO est -1,6 eV. Ces valeurs montrent que le niveau HOMO des poly(3,6-carbazole)s est plus élevé que celui des polyfluorènes, ce qui indique que l'injection des trous devrait se faire plus aisément dans ce type de composés.

I.6.4. Avantages et inconvénients

Comme expliqué précédemment, l'un des atouts majeurs des poly(3,6-carbazoles) réside dans le fait que ce sont de très bons conducteurs de trous.

En revanche, ces composés demeurent difficiles à obtenir avec des poids moléculaires élevés. En effet, dans des conditions de synthèses similaires, la polymérisation du carbazole fournit uniquement des oligomères alors que celle du fluorène livre des chaînes plus longues. Ceci peut s'expliquer par la rigidité du motif carbazole fonctionnalisé en positions 3 et 6. La polymérisation de ce motif conduirait à des oligomères très peu solubles, ce qui gênerait la poursuite de la réaction et permettrait uniquement la formation de macromolécules de petites chaînes, ou de macrocycles [¹⁰¹]. Les poids moléculaires en nombre donnés dans la littérature pour les 3,6-polycarbazoles sont d'ailleurs bien plus faibles que ceux répertoriés pour les polyfluorènes (de l'ordre de 4000 contre 25000 pour les polyfluorènes).

Afin de s'affranchir des difficultés de synthèse liées au poly(3,6-carbazoles) et de limiter les modifications des propriétés d'émission en phase solide des polyfluorènes, nous avons décidé de nous orienter vers des copolymères fluorènes-carbazoles. L'introduction du motif carbazole dans les chaînes d'un polyfluorène devrait aussi permettre de jouer sur les propriétés de conduction du polymère et d'améliorer la conduction des trous de ce dernier.

I.7 Les copolymères fluorènes-carbazoles

Quelques études montrent que l'incorporation de motifs 3,6-carbazole au sein d'une chaîne polymère constituée de groupements fluorènes introduirait du désordre dans le squelette du polymère (Figure 34). Ce changement dans la structuration des chaînes du composé permettrait de diminuer la formation d'agrégats lors du passage en phase solide, phénomène nettement nuisible aux propriétés d'émission de ce type de polymères [¹⁰⁴, ¹⁰⁵, ¹⁰⁶, ¹⁰⁷]. La synthèse de copolymères avec différents rapports fluorènes/carbazoles (x/y) a été réalisée et l'influence du taux de motifs carbazoles dans la chaîne sur les propriétés photophysiques, thermiques et électroniques des composés a été étudiée.

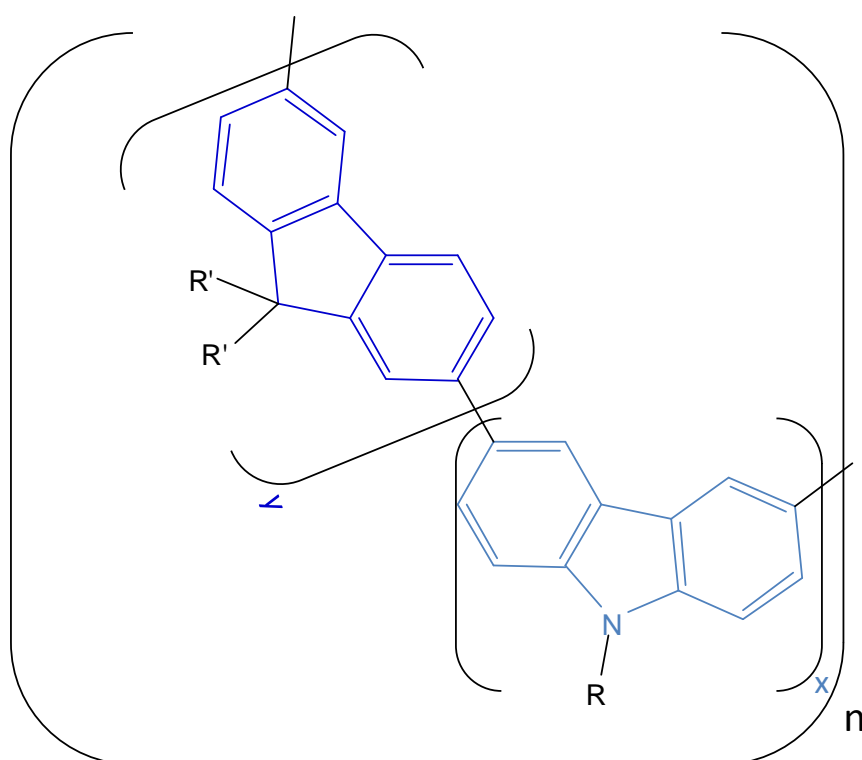


Figure 34 : Copolymères fluorènes/carbazoles

I.7.1 Synthèse :

La majorité des synthèses reportées dans la littérature pour ce type de composés ont été effectuées par couplage de Yamamoto ou Suzuki. Le premier type de couplage met en jeu une réaction sous atmosphère inerte entre des dérivés du 2,7-dibromofluorène et du 3,6-dibromocarbazole en présence d'un catalyseur du nickel(0) et d'une base de Lewis. Le deuxième type de couplage fait intervenir un acide d'ester boronique introduit sur le

groupement fluorène avec un dérivé du 3,6-dibromocarbazole également. La réaction est catalysée par du palladium(0) et se déroule sous atmosphère inerte en présence d'une base forte. Le couplage de Suzuki est plus avantageux que celui de Yamamoto car du fait des terminaisons engagées dans la réaction, il impose que les groupements carbazoles et fluorènes soient alternés dans la chaîne conjuguée, contrairement au couplage de Yamamoto pour lequel il est possible d'avoir un enchainement aléatoire de motifs carbazoles puis de motifs fluorènes. Il est également important de noter que l'incorporation de plusieurs motifs carbazoles dans la chaîne conjuguée influe sur la longueur de chaîne des macromolécules synthétisées. Les copolymères ayant un taux élevé de carbazole sont très souvent de poids moléculaires plus faibles. La plus grande rigidité que confère le motif 3,6-carbazole aux chaînes du polymère donne lieu à la formation de macromolécules moins solubles. Par conséquent, le mécanisme de propagation en chaîne se termine plus tôt et livre des macromolécules de chaînes plus courtes.

1.7.2 Propriétés photophysiques [²⁹, ¹⁰⁸] :

L'introduction de carbazole dans la chaîne polymère a pour principal effet de déplacer les maxima des spectres d'absorption et d'émission vers les basses longueurs d'onde. C'est-à-dire que plus la fraction molaire de carbazole (x) incorporé dans la chaîne est élevée, plus les maxima sont décalés vers le bleu (Tableau 1). Une autre conséquence est généralement une légère diminution du rendement quantique de fluorescence.

Tableau 1 : Propriétés photophysiques des copolymères carbazole-fluorène en fonction du taux de carbazole

x (en %)		0	20	25	33	50
<u>En solution :</u>	Absorption (λ_{max} en nm)	392	375	372	367	350
	Emission (λ_{1max} en nm)	414	414	412	409	397
<u>Sur film:</u>	Absorption (λ_{max} en nm)	393	376	371	367	351
	Emission (λ_{1max} en nm)	420	419	416	414	407

1.7.3 Les propriétés thermiques [²⁹]:

L'introduction de groupements carbazoles au sein de la chaîne conjuguée de ces copolymères entraîne l'augmentation de la stabilité thermique du matériau [¹⁰⁹]. Elle

provoque également une augmentation de la température de transition vitreuse [¹⁰⁴] du composé (Tg) et une légère diminution de la température de décomposition (Td).

1.7.4 Les propriétés de semi-conduction [³⁰, ¹¹⁰] :

L'insertion de motifs carbazoles dans la chaîne conjuguée provoque une modification des niveaux d'énergie du composé par rapport au polyfluorène. En effet, cette insertion entraîne un abaissement des niveaux HOMO et LUMO du matériau. L'abaissement du niveau HOMO permet une injection plus facile des trous, la barrière énergétique à franchir de l'anode vers la couche émettrice étant moins élevée dans ces conditions (0,83 eV dans le cas d'une diode avec un polyfluorène et 0,53 eV pour un copolymère avec un rapport de 1/1 entre les motifs fluorènes et carbazoles).

Des dispositifs appelés « hole-only » ont déjà été réalisés avec ce type de composé. Leur composition est présentée à la Figure 35.

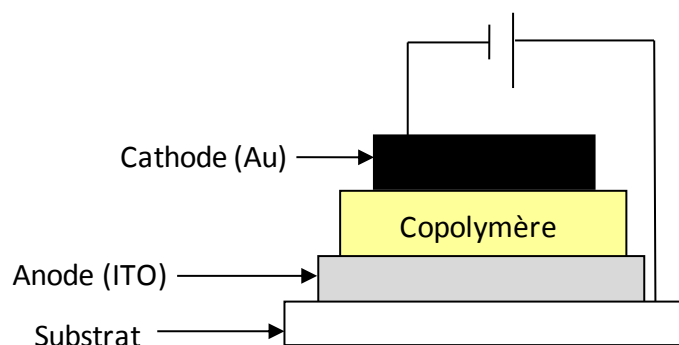


Figure 35 : Exemple de dispositif de type « hole-only »

La réalisation de ce type de dispositif a pour but de comparer l'efficacité du transport des trous dans différents copolymères comportant des proportions variables de motifs fluorènes et carbazoles. Pour un champ électrique semblable parcourant le dispositif, la densité de courant liée à l'injection des trous augmente proportionnellement avec le taux de carbazole introduit dans la chaîne conjuguée du composé. Ce résultat est donc en adéquation avec les valeurs des niveaux HOMO de ces composés.

L'augmentation des niveaux LUMO du composé est, en revanche, problématique pour l'injection des électrons, car il provoque une augmentation de la barrière énergétique entre la cathode et la couche émettrice. Afin de pallier ce problème, une couche favorisant l'acheminement des électrons vers le polymère est souvent rajoutée dans la structure de la diode électroluminescente, entre ce dernier et la cathode (Figure 36).

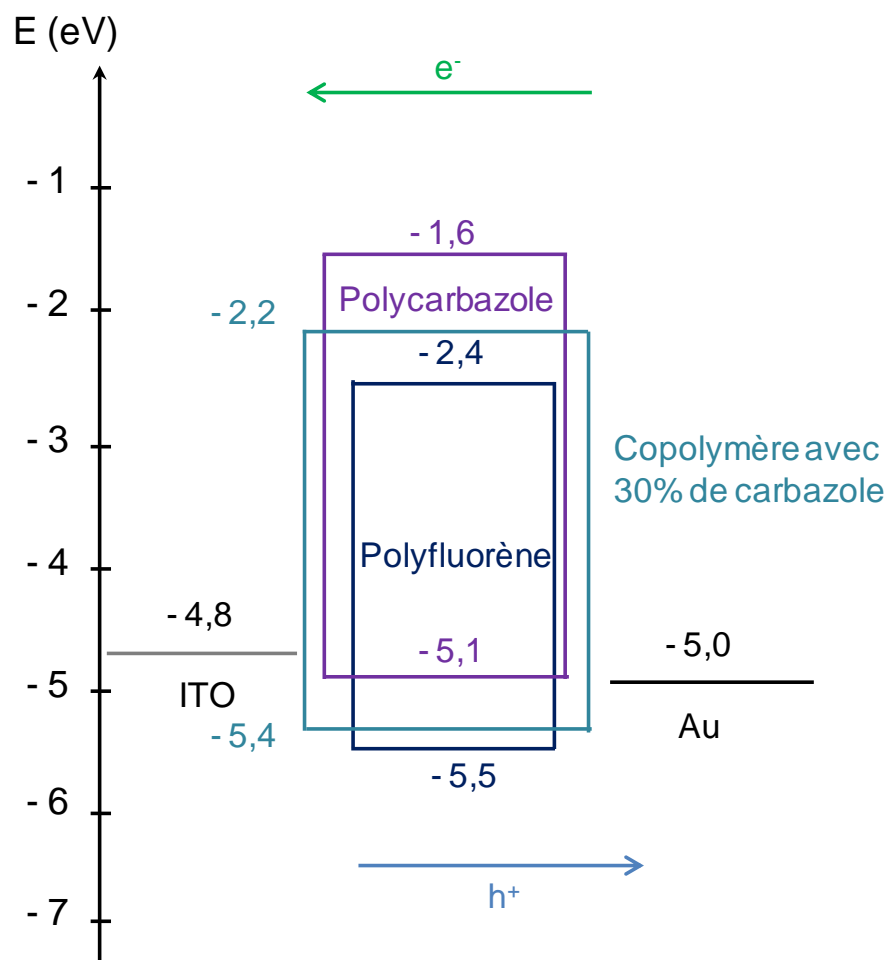


Figure 36 : Diagramme de bande de la structure hole only

II. Les complexes de lanthanides :

II.1 Les lanthanides :

II.1.1 Découverte et définition

En 1787, le lieutenant d'artillerie Karl Arrhenius découvrit un minerai dans un village de Suède du nom d'Ytterby. En 1794, le finlandais Johan Gadolin réussit à extraire un oxyde de ce minerai et en 1803, un oxyde du même type est isolé cette fois-ci d'un minerai appelé cécrite par Jacob Berzélius et Whilem Hisinger. Ces oxydes n'étaient pas des corps simples et c'est en 1907 que l'on a réussi à en déterminer leur composition et à isoler les éléments chimiques différents qui constituent la famille des lanthanides. Ces éléments ayant des solubilités et des propriétés chimiques très semblables, leur séparation a représenté un travail de longue haleine. La découverte du lutétium en 1907, par Georges Urbain a par exemple nécessité 15000 cristallisations fractionnées.

Les lanthanides sont les quinze éléments compris entre le lanthane et ($Z = 57$) et le lutétium ($Z = 71$) (Figure 30). Ils appartiennent à la première période du bloc f et présentent tous une structure électronique de type : $[\text{Xe}] 4f^{n+1} 6s^2$ ou $[\text{Xe}] 4f^{n+1} 6s^2 5d^1$. Le scandium ($Z = 21$) et l'yttrium ($Z = 39$) sont souvent associés aux lanthanides car ils possèdent des propriétés chimiques voisines. Cette extension constitue la famille des «terres rares» (Figure 37).

	IA																	VIIA															
1	1 H <small>Hydrogen</small>																	2 He <small>Helium</small>															
2	3 Li <small>Lithium</small>	4 Be <small>Beryllium</small>																	5 B <small>Boron</small>	6 C <small>Carbon</small>	7 N <small>Nitrogen</small>	8 O <small>Oxygen</small>	9 F <small>Fluorine</small>	10 Ne <small>Neon</small>									
3	11 Na <small>Sodium</small>	12 Mg <small>Magnesium</small>																	13 Al <small>Aluminum</small>	14 Si <small>Silicon</small>	15 P <small>Phosphorus</small>	16 S <small>Sulfur</small>	17 Cl <small>Chlorine</small>	18 Ar <small>Argon</small>									
4	19 K <small>Potassium</small>	20 Ca <small>Calcium</small>	21 Sc <small>Scandium</small>	22 Ti <small>Titanium</small>	23 V <small>Vanadium</small>	24 Cr <small>Chromium</small>	25 Mn <small>Manganese</small>	26 Fe <small>Iron</small>	27 Co <small>Cobalt</small>	28 Ni <small>Nickel</small>	29 Cu <small>Copper</small>	30 Zn <small>Zinc</small>	31 Ga <small>Gallium</small>	32 Ge <small>Germanium</small>	33 As <small>Arsenic</small>	34 Se <small>Selenium</small>	35 Br <small>Bromine</small>	36 Kr <small>Krypton</small>															
5	37 Rb <small>Rubidium</small>	38 Sr <small>Strontium</small>	39 Y <small>Yttrium</small>	40 Zr <small>Zirconium</small>	41 Nb <small>Niobium</small>	42 Mo <small>Molybdenum</small>	43 Tc <small>Technetium</small>	44 Ru <small>Ruthenium</small>	45 Rh <small>Rhodium</small>	46 Pd <small>Palladium</small>	47 Ag <small>Silver</small>	48 Cd <small>Cadmium</small>	49 In <small>Indium</small>	50 Sn <small>Tin</small>	51 Sb <small>Antimony</small>	52 Te <small>Tellurium</small>	53 I <small>Iodine</small>	54 Xe <small>Xenon</small>															
6	55 Cs <small>Cesium</small>	56 Ba <small>Barium</small>	*	72 Hf <small>Hafnium</small>	73 Ta <small>Tantalum</small>	74 W <small>Tungsten</small>	75 Re <small>Rhenium</small>	76 Os <small>Osmium</small>	77 Ir <small>Iridium</small>	78 Pt <small>Platinum</small>	79 Au <small>Gold</small>	80 Hg <small>Mercury</small>	81 Tl <small>Thallium</small>	82 Pb <small>Lead</small>	83 Bi <small>Bismuth</small>	84 Po <small>Polonium</small>	85 At <small>Astatine</small>	86 Rn <small>Radon</small>															
7	87 Fr <small>Francium</small>	88 Ra <small>Radium</small>	**	104 Rf <small>Rutherfordium</small>	105 Db <small>Dubnium</small>	106 Sg <small>Seaborgium</small>	107 Bh <small>Berkelium</small>	108 Hs <small>Hassium</small>	109 Mt <small>Moscovium</small>	110 Ds <small>Darmstadtium</small>	111 Rg <small>Rögersium</small>	112 Uub <small>Ununbium</small>	113 Uut <small>Ununtrium</small>	114 Uuq <small>Ununquadium</small>	115 Uup <small>Ununpentium</small>	116 Uuh <small>Ununhexium</small>	117 Uus <small>Ununseptium</small>	118 Uuo <small>Ununoctium</small>															
* Lanthanides																			57 La <small>Lanthanum</small>	58 Ce <small>Cerium</small>	59 Pr <small>Praseodymium</small>	60 Nd <small>Niodymium</small>	61 Pm <small>Promethium</small>	62 Sm <small>Samarium</small>	63 Eu <small>Europium</small>	64 Gd <small>Gadolinium</small>	65 Tb <small>Terbium</small>	66 Dy <small>Dysprosium</small>	67 Ho <small>Holmium</small>	68 Er <small>Erbium</small>	69 Tm <small>Thulium</small>	70 Yb <small>Ytterbium</small>	71 Lu <small>Lutetium</small>
** Actinides																			89 Ac <small>Actinium</small>	90 Th <small>Thorium</small>	91 Pa <small>Protactinium</small>	92 U <small>Uranium</small>	93 Np <small>Neptunium</small>	94 Pu <small>Plutonium</small>	95 Am <small>Americium</small>	96 Cm <small>Curium</small>	97 Bk <small>Berkelium</small>	98 Cf <small>Californium</small>	99 Es <small>Einsteinium</small>	100 Fm <small>Fermium</small>	101 Md <small>Mendelevium</small>	102 No <small>Nobelium</small>	103 Lr <small>Lawrencium</small>

Figure 37 : Les lanthanides dans la classification périodique

II.1.2 Structure électronique [111]

Les orbitales $4f$ des lanthanides sont protégées de leur environnement chimique par les électrons des orbitales $5d^6$ et $6s^2$ et sont donc très peu impliquées dans la formation des liaisons. Ainsi, les transitions $f-f$ ne subissent que très peu l'influence des ligands liés au centre métallique.

Les lanthanides forment préférentiellement des ions au degré d'oxydation +3, qui sont les plus stables. Les deux seules exceptions sont l'euprium(II) et le cérium(IV). Les lanthanides trivalents ont tous une configuration électronique de type $[\text{Xe}] 4f^n$ avec la couche externe complète. Ces ions sont donc peu polarisables et ne forment pas de liaisons covalentes contrairement aux métaux d . Ils donnent lieu à des interactions essentiellement électrostatiques. Ils vont avoir tendance à se comporter comme des acides durs et à se lier préférentiellement à des ligands chargés négativement, comportant par exemple des atomes d'azote ou d'oxygène.

II.1.3 Propriétés d'émission [112]

A l'exception du lanthane et du lutécium, tous les lanthanides trivalents sont luminescents. L'une des spécificités remarquables des lanthanides est qu'ils permettent de couvrir toute la gamme spectrale (Figure 38). Il est même possible d'atteindre le proche infra-rouge avec l'erbium ou l'ytterbium ou le néodyme. Le gadolinium est connu pour émettre dans la région de l'ultra-violet.

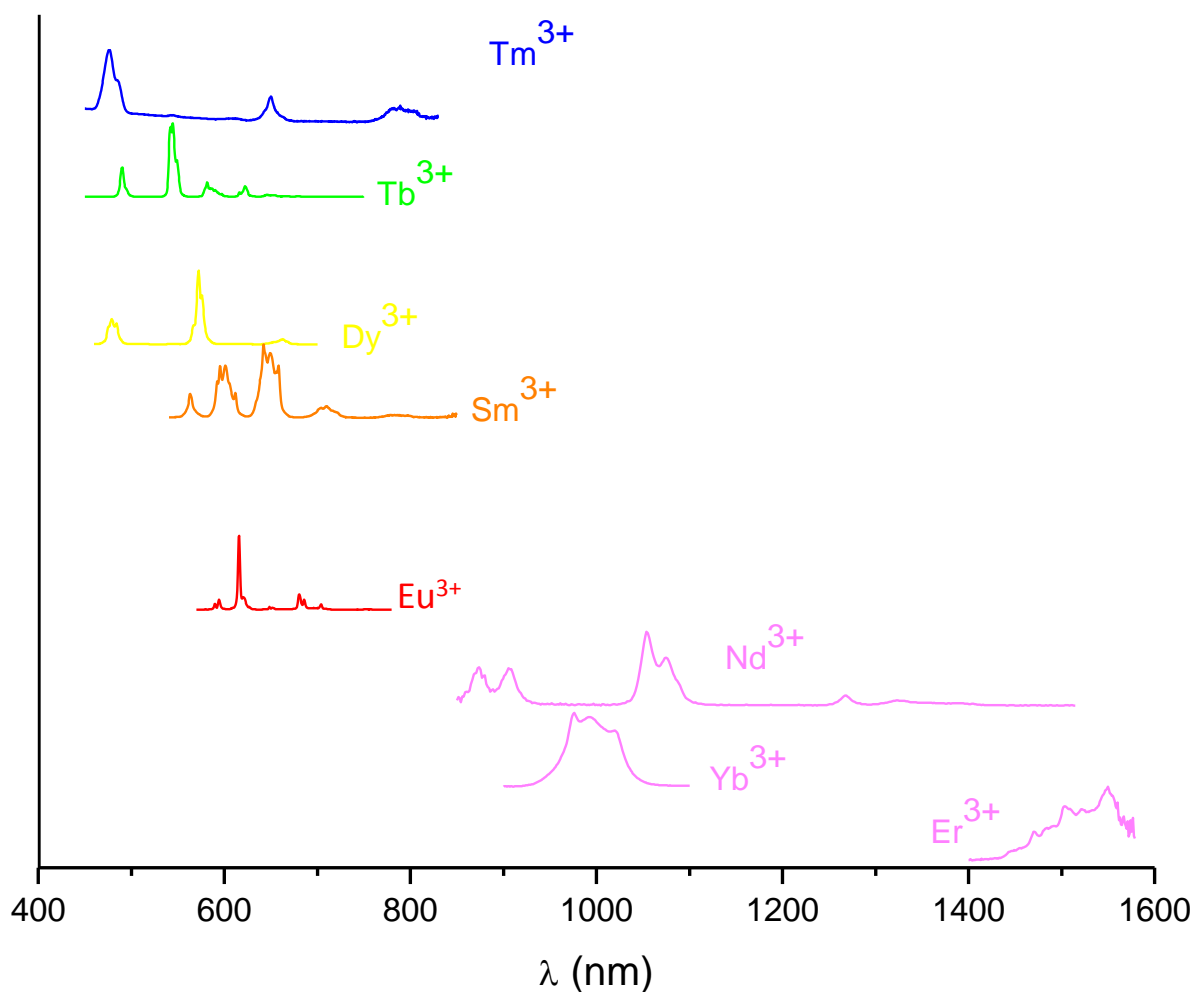


Figure 38 : Différents spectres d'émission de lanthanides trivalents

Le passage d'un électron $4f$ vers une orbitale de plus haute énergie ne modifie que très peu la géométrie de l'état excité et les bandes d'émission résultant de ce type de transitions sont très fines. La largeur à mi-hauteur de leurs raies est typiquement de quelques nanomètres alors qu'elle peut dépasser la centaine de nanomètres pour les métaux d ou les matériaux exclusivement organiques.

En conséquence, la couleur émise par ces ions est extrêmement pure et spécifique à chacun d'entre eux. De plus, la couleur d'émission de ces ions n'est pas influencée par l'environnement chimique comme elle l'est pour ceux des métaux d. La seule exception est le Ce^{3+} dont les bandes d'émission sont assez larges et dues à des transitions $f-d$ autorisées avec des maxima fortement influencés par la nature des ligands.

Les lanthanides présentent également l'avantage d'avoir des temps de luminescence très longs en comparaison à des molécules organiques fluorescentes.

Cependant, les transitions $f-f$ étant interdites par les règles de Laporte, les lanthanides ont des coefficients d'extinction molaire très faibles et luminescent très peu. Il est nécessaire de les sensibiliser par des ligands adéquats pour obtenir des matériaux hautement luminescents. Ce phénomène de transfert d'énergie intramoléculaire est appelé effet d'antenne. Il a été découvert en 1942 par Weissman sur des complexes de l'euporium(III). Vingt années plus tard, Crosby and Wham ont décrit le mécanisme de transfert mis en jeu entre les ligands organiques et le lanthanide. Sous irradiation par des rayonnements ultra-violet, les ligands organiques passent dans un état excité de type singulet ($S_0 \rightarrow S_1$). Il se produit alors un phénomène de désactivation non radiative vers un niveau triplet T_1 du ligand organique, appelé croisement ou conversion intersystème. Intervient alors soit de la phosphorescence (transition interdite de l'état triplet T_1 vers l'état fondamentale S_0) soit des transitions non radiatives de ce même état triplet vers un état excité du lanthanide. Le lanthanide se désexcite alors en émettant des transitions radiatives vers un état 4f de plus basse énergie. Ce sont ces transitions qui sont caractéristiques et responsables de la bande d'émission du lanthanide. Cependant la luminescence d'un ion lanthanide n'est possible que depuis certains niveaux d'énergie, appelés niveaux de résonance. De plus, si les niveaux d'énergie du ligand sont plus bas que les niveaux de résonance du métal, le phénomène de transfert décrit précédemment ne pourra avoir lieu et il se produira uniquement de la fluorescence ou de la phosphorescence propre au ligand. La position du niveau triplet du ligand a donc une influence capitale et le choix du ligand est crucial pour que la luminescence de l'ion métallique soit optimale. Dans le cas de l'euporium(III) par exemple, certaines β -dicétonates sont de très bons ligands et permettent la formation de complexes très luminescents. Ceci est en revanche beaucoup moins vrai pour le terbium car la plupart des ligands β -dicétonates ont leurs niveaux d'énergie triplet qui sont inférieurs au niveau d'énergie de résonance de l'ion Tb^{3+} .

II.1.4 Les applications

Les composés à base de lanthanides sont également très prisés pour leur propriétés de luminescence et sont employés comme composés actifs de diodes électroluminescentes. D'autres part, les complexes de lanthanides sont efficaces dans divers processus catalytiques tel que le crackage du pétrole. Des oxydes de terres rares entrent dans la fabrication de céramiques conductrices. Enfin, le néodyme est utilisé comme dopant du Y.A.G (Yttrium Aluminium Garnet) pour l'obtention de lasers.

II. 2 Les ligands β -dicétonates [¹¹³]

Les complexes de lanthanides avec des ligands β -dicétonates sont parmi les plus populaires. Beaucoup de β -dicétones sont commerciales et peu onéreuses mais aussi facilement synthétisables. Les premières synthèses de ces complexes ont été reportées en 1961 par Crosby *et al.* Ils étaient alors utilisés comme extractants dans des procédés d'extraction liquide-liquide. Mais ces composés offrent un champ d'applications variées. Etant paramagnétiques, ils ont été employés comme agents de déplacement chimiques en spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire) dans les années 70 et 80. Dans les années 90, ces complexes suscitent une nouvelle attention. Il s'agit cette fois de s'intéresser aux propriétés de luminescence qui permettent de les utiliser comme composants actifs de diodes électroluminescentes.

II.2.1 Généralités

Les β -dicétones sont constituées de groupements carbonyles séparés par un fragment méthylène. Dans la plupart des β -dicétones ce fragment CH_2 n'est pas substitué. Les substituants des fonctions carbonyles sont en revanche très variés. Ils peuvent être des groupements alkyles, fluoro-alkyles, des aromatiques ou des hétéroaromatiques. La β -dicétone la plus simple est l'acétylacétone, où les substituants sont des méthyles (Figure 39).

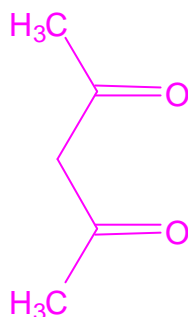


Figure 39 : Acétylacétone (Hacac)

Les β -dicétones plus communes sont la benzoylacétone (Hbzac), la benzoyltrifluoroacétone (Hbtfac), le dibenzoylméthane (Hdbm), l'hexafluoroacétylacétone (Hhfac), la 2-thénoyltrifluoroacétone (Htta), la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione (Hthd) et la 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-diméthyl-3,5-octanedione (Hfod) (Figure 40).

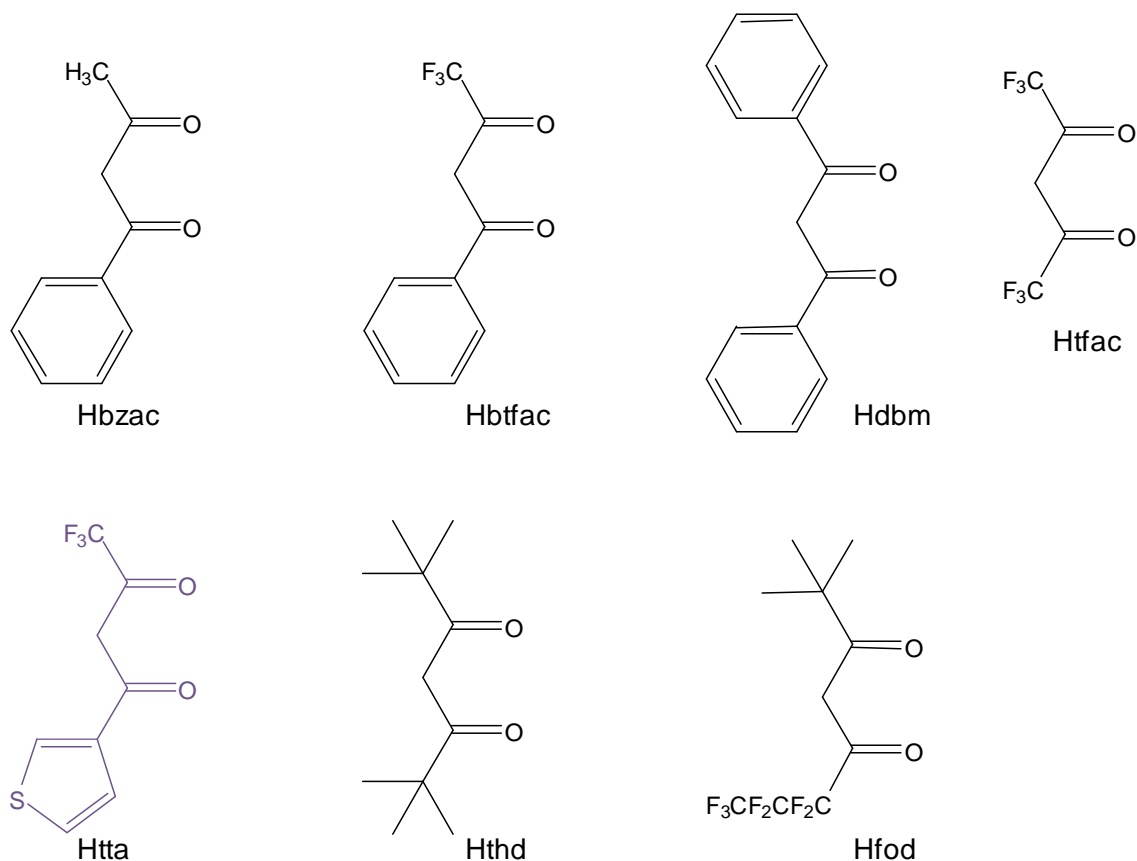


Figure 40 : Représentation de quelques β -dicétones

La nature des substituants sur les β -dicétones influence les propriétés des complexes synthétisés. La présence de chaînes alkyles améliore la solubilité du complexe dans les solvants organiques. Les groupements fluorés eux, augmentent le caractère d'acide de Lewis et favorisent la volatilité des composés. Les β -dicétones avec des groupements aromatiques présentent des propriétés d'absorption plus importantes. La nature des substituants a également un effet sur la position des niveaux d'énergie de ces ligands (niveau singulet et triplet). Le choix de la β -dicétone revêt donc une importance particulière puisque la position de l'état triplet des ligands autour du lanthanide est l'un des paramètres les plus déterminants pour les propriétés de luminescence du complexe obtenu.

II.2.2 Les complexes β -dicétonates de lanthanides

Il existe principalement deux types de complexes. Le nombre de coordination d'un lanthanide étant généralement égal à 8, il est possible de coordiner sur le même métal, trois ou quatre ligands β -dicétonates. Les formules des complexes comportant trois ou quatre β -dicétonates sont notées $[\text{Ln}(\beta\text{-dicétonate})_3]$ ou $\text{Ln}\beta_3$ et $[\text{Ln}(\beta\text{-dicétonate})_4]^-$ ou $\text{Ln}\beta_4^-$. Ces derniers étant anioniques, leur neutralité est généralement assurée par un contre ion de la colonne des métaux alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+).

Dans le cas des complexes $[\text{Ln}(\beta\text{-dicétonate})_3]$, la sphère de coordinance du métal n'est pas saturée et le lanthanide va avoir tendance à se lier à un quatrième ligand. Quand la sphère de coordination du lanthanide n'est pas complétée par un quatrième ligand, c'est généralement une forme aquo du complexe $\text{Ln}\beta_3$ qui est isolée : $\text{Ln}\beta_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Comme les lanthanides sont des acides forts, les complexes $\text{Ln}\beta_3$ vont donc se lier préférentiellement à des groupements O ou N-donneurs qui sont des bases de Lewis (Figure 41). Deux des familles de complexes les plus populaires comportent comme base de Lewis soit la 1,10-phenanthroline ou la 2,2'-bipyridine car ces ligands augmentent la luminescence des complexes obtenus (Chapitre I Paragraphe II.3). Les complexes ainsi formés avec l'ion Eu(III) sont connus pour être particulièrement luminescents.

Afin d'exclure ces molécules d'eau de la sphère de coordination, les bases de Lewis utilisées comme quatrième ligand sont le plus souvent des bases bi-dentates.

II.2.3 Avantages et propriétés des complexes β -dicétonates

Les complexes de lanthanides avec des ligands β -dicétonates sont très populaires. D'une part parce que leur synthèse est assez aisée et d'autre part parce qu'ils donnent lieu à la formation de matériaux fortement luminescents, en particulier avec l'euporium(III). Les β -dicétonates représentent de très bons ligands pour sensibiliser la luminescence du lanthanide. En effet, les β -dicétonates sont connus pour leurs propriétés d'absorption. De plus, du fait du large choix de substituants qu'offrent les β -dicétonates, il est possible de choisir celui dont le niveau d'énergie triplet est situé légèrement au dessus du niveau de résonance du lanthanide de façon à ce que le transfert entre le ligand et le centre métallique soit optimal. Dans le cas de l'euporium, les β -dicétonates ayant des substituants aliphatiques (acétylacétone, trifluoroacétylacétone, ou hexafluoroacétylacétone) donnent des complexes faiblement luminescents, en raison du grand écart entre le niveau de résonance de l'ion Eu^{3+} et le niveau triplet de la β -dicétone. Au contraire, les ligands β -dicétonates comportant une combinaison

d'un groupement aliphatique et d'un aromatique (benzoylacétone, benzoyltrifluoroacétone, ou 2-thenoyltrifluoroacétone) assurent un transfert efficace.

II.3 Les bases de Lewis

II.3.1 Généralités

Dans les complexes de type $\text{Ln}\beta_3$, le centre métallique va avoir tendance à compléter sa sphère de coordination et à se lier à un voire deux autres ligands qui sont généralement des bases de Lewis. La Figure 41 présente quelques unes des bases les plus utilisées dans la synthèse de ce type de complexes.

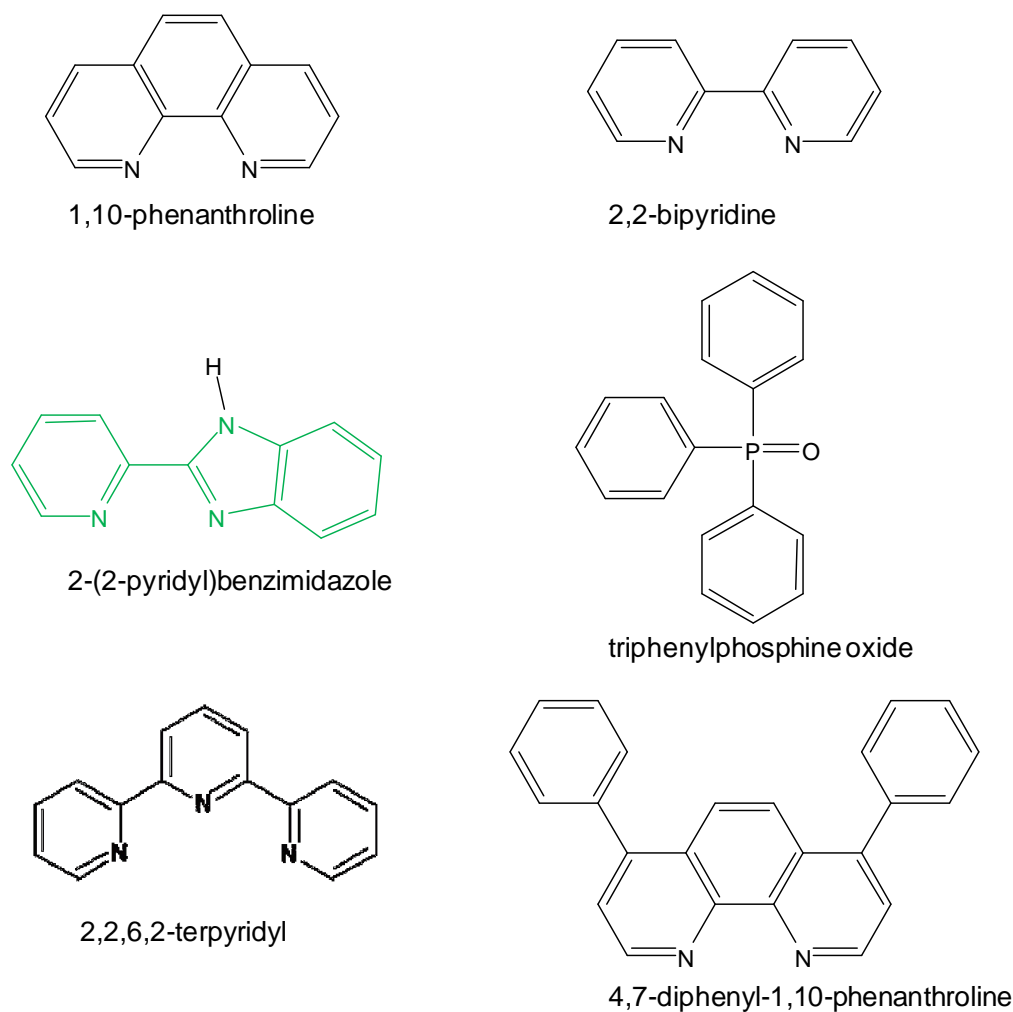


Figure 41 : Représentation de quelques bases de Lewis les plus communes

Ces ligands présentent plusieurs avantages, ils permettent de rendre les complexes plus stables et favorisent l'élimination des molécules d'eau encore présentes autour du lanthanide. Ces

molécules ayant un effet inhibiteur sur la luminescence de l'ion métallique, les complexes ainsi obtenus présentent des propriétés d'émission plus performantes.

II.3.2 Intérêt du ligand benzimidazole-pyridine

Pour qu'un ligand organique permette un transfert d'énergie efficace sur un lanthanide trivalent, une condition nécessaire est donc que son premier niveau d'énergie triplet soit supérieur au niveau de résonance du métal et suffisamment élevé pour qu'il n'y ait pas de transfert d'énergie en retour (transfert d'énergie de sens contraire à celui désiré, du niveau de résonance du métal vers le niveau triplet du ligand, annihilant l'effet escompté). Pour l'euprimum (III) par exemple, il faut que le niveau d'énergie triplet du ligand soit supérieur aux niveaux d'énergie 5D_1 et 5D_0 du métal et soit situé entre $19,2$ et $21,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Plusieurs études réalisées sur des dérivés du benzimidazole-pyridine montrent qu'ils sensibilisent très bien la luminescence des lanthanides, particulièrement dans le cas de l'euprimum(III). Ils présentent également des sites de coordination facilement accessible pour le métal [114 , 115 , 116 , 117]. La synthèse de plusieurs complexes de type $[\text{Eu}(\text{ligand})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a d'ailleurs été réalisée (Figure 42).

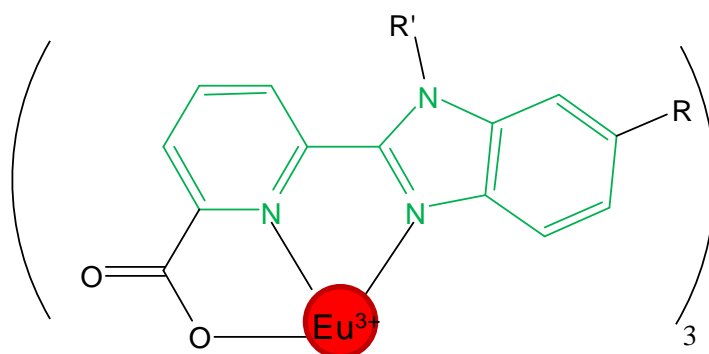


Figure 42 : Représentation d'un complexe de type $[\text{Eu}(\text{ligand})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [115]

Les composés obtenus sont très luminescents avec des rendements quantiques allant jusqu'à 59% en phase solide et des temps de vie de deux millisecondes à température ambiante. Des transferts d'énergie de la molécule organique vers le lanthanide excédant 70% ont également été mesurés, prouvant que les dérivés du benzimidazole-pyridine sont des ligands performants pour sensibiliser l'euprimum(III).

II.4 Applications des complexes de lanthanides

A cause de la finesse de la bande d'émission du lanthanide (inférieure à 10 nm), la couleur émise par ce type de matériaux est hautement monochromatique en comparaison avec des molécules strictement organiques. Les rendements des diodes organiques sont généralement limités à 25% car la recombinaison des paires électrons/trous au sein du dispositif génère 75% d'excitons triplets et 25% d'excitons singulet. Seuls les excitons singulets permettent d'assurer une relaxation radiative des molécules fluorescentes (Chapitre I paragraphe IV.2). Mais lorsque des complexes de lanthanides sont utilisés, le rendement du dispositif n'est en théorie plus limité car l'énergie d'excitation peut être transférée à la fois depuis les niveaux triplet et singulet du lanthanide.

III. Les métallopolymères

Dans cette partie, nous présenterons uniquement les métallopolymères comportant des métaux *f* puisque c'est l'obtention de cette classe de matériaux qui est visée ici. Ces métallopolymères ont encore été très peu étudiés par comparaison à ceux contenant des métaux de transition des séries d.

III.1 Définition

Les métallopolymères sont des matériaux hybrides qui comportant en leur sein un polymère qui agit comme ligand de centres métalliques. La synthèse de ces composés a pour but de profiter des avantages des propriétés des groupements inorganique et organique en associant les propriétés de photoluminescence du complexe de lanthanide à la facilité de mise en œuvre des polymères. L'obtention de ce type de composés a été initialement limitée par des difficultés de synthèse. Il existe deux types de métallopolymères qui se différencient par la position du centre métallique par rapport au squelette du polymère organique (Figure 43) [118].

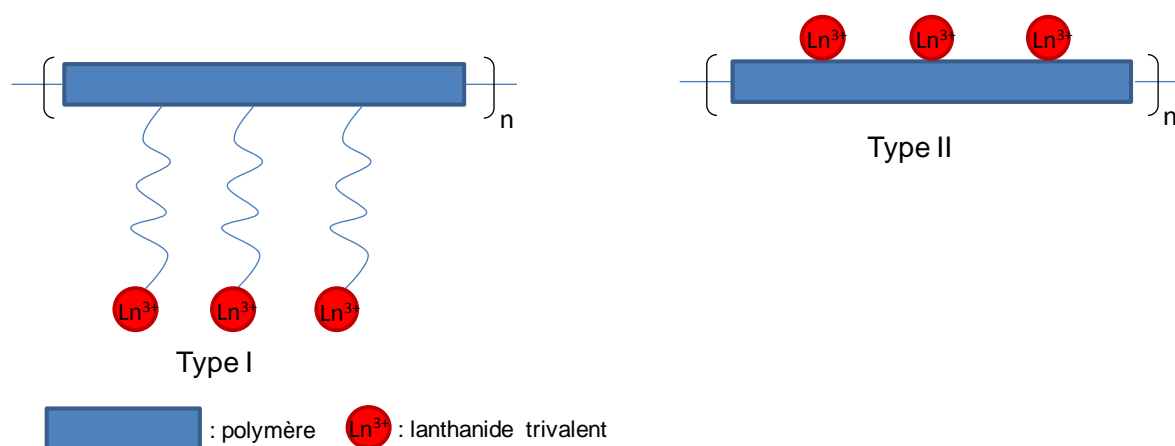


Figure 43 : Les différents types de métallopolymères des éléments *f* [118]

III.2 Les différents types de métallopolymères

III.2.1 Métallopolymères de type I

Dans ce type de composés, le complexe métallique est accroché à la chaîne conjuguée du polymère par l'intermédiaire d'un espaceur qui permet de relier de manière covalente le complexe métallique au polymère. Le complexe de lanthanide se comporte alors comme s'il était indépendant du reste de la macromolécule. En phase solide cependant, en fonction de

l'arrangement des chaînes du métallopolymère, un transfert du polymère vers l'ion lanthanide peut toutefois se produire.

Le polymère dans ce type de composé peut-être conjugué ou non. En 2002, afin d'associer les propriétés de conduction d'un polymère conjugué à celles d'un complexe de lanthanide, Pei *et al* synthétisent un métallopolymère ayant une chaîne conjuguée constituée par l'alternance de motifs fluorènes et de groupements méthoxybenzène fonctionnalisés pour coordiner un complexe d'euporium. Le matériau obtenu présente une forte émission dans le rouge propre à l'euporium et est ainsi utilisé dans une diode polymère [¹¹⁹]. D'autres exemples de métallopolymères de type I ont été reportés. En 2004, Ling *et al* réalisent la synthèse d'un métallopolymère dans lequel la chaîne n'est pas conjuguée mais fonctionnalisée par des groupements carbazoles et des groupements phénanthrolines. Les premiers apportent au composé leur forte capacité à conduire les trous tandis que les seconds servent de sites de coordination et de transporteurs d'électrons. Ce matériau a servi à la conception de PLEDs et de dispositifs mémoire [¹¹¹].

III.2.2 Métallopolymères de type II

Dans cette classe de métallopolymères, le complexe de lanthanide est directement lié au polymère, il n'y a pas d'espaceur entre les deux types de groupements. Le complexe de lanthanide est bien souvent utilisé comme monomère dans le processus de polymérisation. C'est le type de métallopolymère le plus difficile à synthétiser. L'un des premiers composés de ce type a été obtenu en 2000 par Wang *et al*. La chaîne du polymère est ici constituée de groupements méthacrylates qui agissent comme ligands bidentates pour l'euporium. Les autres ligands complétant la sphère de coordination du lanthanide sont des β -dicétonates, parmi lesquels le tta est celui qui effectue le meilleur transfert sur le métal [¹²⁰].

En 2006, un métallopolymère émettant dans l'infrarouge a été conçu afin de servir à la télécommunication, notamment en tant que guide d'onde. Les complexes de lanthanides sont généralement peu faciles à disperser dans une matrice polymère car il se produit souvent des phénomènes d'agréation conduisant à l'extinction de la luminescence du métal. C'est le cas pour les complexes de l'erbium, lanthanide choisi ici. La synthèse d'un métallopolymère a donc permis d'éliminer ces phénomènes. De plus, la délocalisation électronique liée à la chaîne conjuguée du polymère favorise le déplacement vers le rouge de l'absorption des ligands organiques. Ici, la chaîne conjuguée est constituée de fragments (biséthynylène)arylène et de groupements porphyrines auxquels est lié le centre métallique [¹²¹].

Enfin, en 2008 est reportée la première synthèse d'un métallopolymère de type II avec un complexe d'euprimum et une chaîne polymère conjuguée. Cette dernière est constituée d'une alternance de groupements thiophènes et de groupements phénanthrolines, la phénanthroline servant de point d'attache au fragment $\text{Eu}(\text{dbm})_3$ [¹²²].

III.3 Avantages des métallopolymères

Les métallopolymères présentent tous l'avantage de pouvoir être déposés par des techniques en solution et donc à l'instar des polymères organiques d'avoir une importante facilité de mise en œuvre. Ils possèdent également des propriétés de photoluminescence particulièrement intéressantes conférées par la présence de lanthanides (raies d'émission très fines, pureté de la couleur). Dans le cas où le polymère comporte une chaîne conjuguée, le matériau peut également profiter des propriétés de conduction et d'émission propres à ce dernier. Les propriétés d'émission des métallopolymères varient selon leur type.

Dans les métallopolymères de type I, le polymère est séparé du complexe métallique par une molécule organique et chacun des deux groupements conserve ses propriétés intrinsèques de sorte que l'émission du lanthanide n'est pas influencée par le polymère (pas d'extinction de luminescence ou de transfert d'énergie du polymère vers le lanthanide). Cependant en phase solide, il est possible qu'il y ait des interactions inter ou intra-chaînes donnant lieu à un transfert du polymère vers le lanthanide.

En revanche, dans le cas des métallopolymères de type II, le polymère est lié au métal par interaction directe et peut influencer sur l'émission du lanthanide. Suivant la position des niveaux d'énergie de ce dernier, il peut ou non transférer de l'énergie sur l'ion métallique. Si le transfert est efficace, l'émission du lanthanide sera accentuée par la présence du polymère. Si le polymère ne transfère pas sur le métal et qu'il est lui-même luminescent, l'émission du métallopolymère sera une combinaison des longueurs d'ondes d'émission de ses constituants.

III.4 Applications

Ces matériaux hybrides ont été utilisés pour un champ varié d'applications : la catalyse, le photovoltaïque, la télécommunication, ou encore comme composants actifs pour des diodes électroluminescentes. C'est cette dernière application qui nous intéresse plus particulièrement ici. Ces composés permettent de tirer avantage des deux constituants présents en leur sein. Ainsi, leurs propriétés de photoluminescence et leur mise en œuvre en font des candidats particulièrement prometteurs pour la réalisation de PLEDs.

Quelques exemples de PLEDs sont d'ailleurs reportés dans la littérature. La plupart font intervenir le terbium ou l'euprimum qui sont deux des lanthanides les plus performants en

luminescence. Ainsi en 1999 est mise au point une des premières diodes polymères avec un métalpolymère de type II constitué de groupements méthacrylates qui servent à coordiner l'euporium et de groupements pendants carbazole qui assurent la conduction des trous. Le polymère n'est ici pas conjugué. La structure de cette diode est présentée à la Figure 44. La luminance de ce dispositif est de $0,32 \text{ cd/m}^2$ [123].

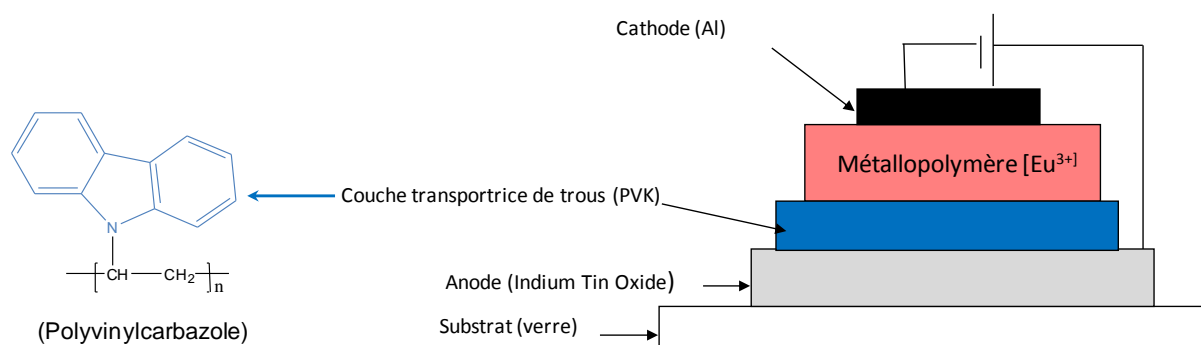


Figure 44 : Structure de la première PLED avec un métalpolymère de type II

En 2002, une PLED avec un polymère de type I est réalisée. La chaîne conjuguée du polymère est constituée de groupements fluorènes et de groupements méthoxybenzène fonctionnalisés par une phénanthroline qui coordine le complexe Eu(dbm)₃. Il a été montré que dans ce composé le taux optimum d'Eu(dbm)₃ est de 20% en mole. Le dispositif réalisé avec ce composé a une structure assez simple, puisque seul un polymère permettant d'améliorer le transport des trous (le PVK) a été introduit en plus de la couche émettrice (Figure 45). La luminance obtenue pour cette diode est de 11 cd/m^2 [119].

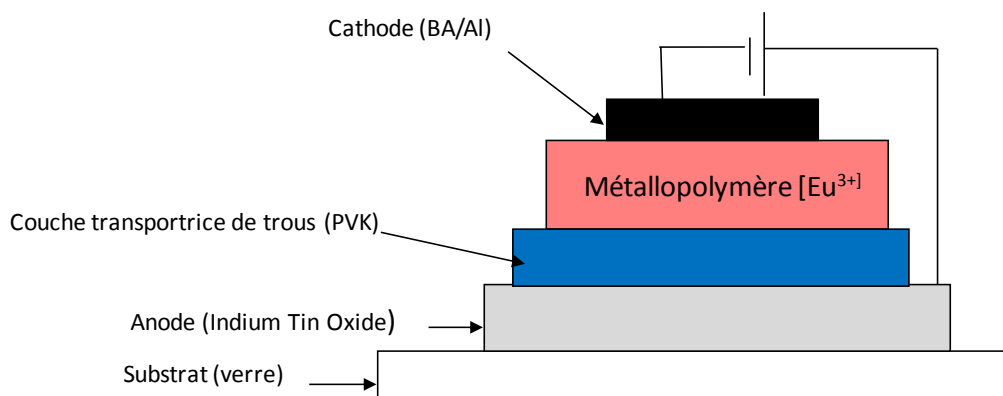


Figure 45 : Structure d'une PLED avec un métalpolymère de type I

Enfin en 2003, une diode polymère avec un métalpolymère de type II contenant du terbium est construite. Le polymère utilisé est un polymère conjugué constitué de groupements phénylène et pyridylurée. Le groupement pyridylurée permet la coordination du terbium. La structure de la diode effectuée avec ce composé est complétée par une couche permettant de favoriser la formation d'excitons au sein de la couche émettrice (Figure 46). La luminance obtenue avec ce dispositif est de $0,5 \text{ cd/m}^2$ [124].

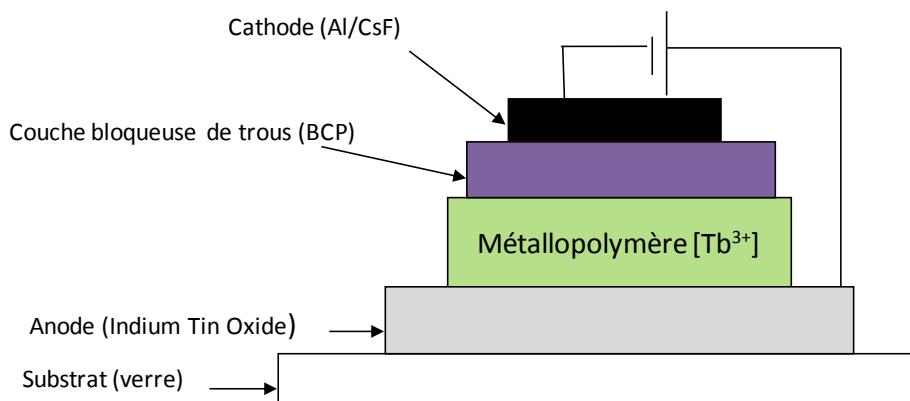


Figure 46: Structure d'une PLED avec un métalpolymère de type II contenant du Tb^{3+}

IV. Les diodes électroluminescentes organiques

IV.1 Pourquoi les diodes électroluminescentes organiques ? ^[125]

Depuis la fin des années 80, l'intérêt suscité par les diodes électroluminescentes organiques n'a fait que s'accroître, principalement à cause de leurs applications variées dans les domaines de l'éclairage et de l'affichage (écrans de téléphones, balladeurs MP3, téléviseurs ou encore rasoirs électriques). Actuellement 50% des lecteurs MP3 sont composés de diodes électroluminescentes organiques (Figure 47).

Les avantages procurés par ce type de dispositifs sont nombreux : un fonctionnement en mode émissif, une forte luminance, une faible épaisseur, un grand angle de vue, une faible consommation électrique, une faible tension de fonctionnement ($< 5V$), une émission possible dans tout le domaine du visible, un accès possible aux écrans souples ou conformables et des coûts de production réduits.

Actuellement 100% des diodes électroluminescentes intervenant dans des produits commerciaux sont réalisées par évaporation sous ultravide. Afin de pouvoir s'orienter vers des supports de grande taille ou des substrats souples, il est nécessaire de concevoir des composés qui pourraient être déposés par des techniques industriellement viables.

Produits commerciaux (écran AMOLED petite surface)



Samsung Galaxy Note 5.3", 1280x800, super AMOLED technology



Sony Walkman X-series, 3-inch OLED touchscreen (432x340 WQVGA)

Produits d'appels



Sony XEL-1 11" OLED Digital TV (~ 4000€) - 2009



LG 15EL9500 15.1" OLED Digital TV 1366x768 (~2000€) - 2010



LG 55EM9600 55" full HD (~ 10000\$) - 2012

Figure 47 : Exemples de technologies utilisant des OLEDs

IV.2 Principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente [¹²⁶]

Les phénomènes physiques conduisant à l'électroluminescence d'un dispositif sont complexes et encore mal compris. Cependant il est admis que le processus permettant l'émission de lumière au sein d'une diode est constitué de quatre étapes principales (Figure 48):

- Injection des trous et des électrons respectivement à l'anode et à la cathode ;
- Transport des charges positives et négatives vers la couche émettrice et au sein du matériau constituant celle-ci ;
- Recombinaison des paires électron/trou conduisant à la formation d'un exciton ;
- Désexcitation radiative de l'exciton donnant lieu à une émission de lumière.

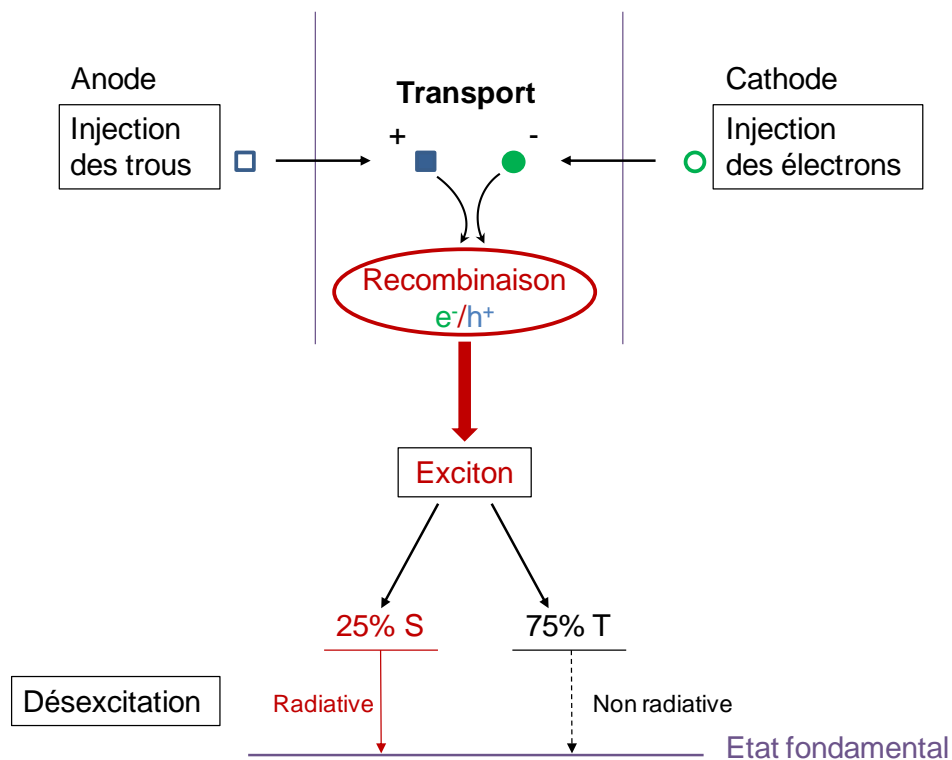


Figure 48 : Les différentes étapes du processus d'électroluminescence

Comme l'indique la Figure 48, il existe deux types d'excitons, les excitons singulet et les excitons triplet. Seules les transitions de l'état singulet S_1 vers l'état S_0 sans changement de spin sont permises et donnent lieu à de la fluorescence. Les transitions de l'état triplet T_1 vers l'état S_0 sont des transitions interdites qui entraînent des phénomènes de désexcitation

non radiatifs. De ce fait, les rendements des diodes électroluminescentes comportant des matériaux organiques fluorescents sont généralement limités à 25%.

Afin qu'une diode électroluminescente soit performante, il faut nécessairement un bon équilibre entre le transport des deux types de charges et une zone de recombinaison des paires e^-/h^+ , la plus éloignée possible des deux électrodes, afin d'éviter une extinction de la luminescence. Ainsi, pour que la recombinaison des charges s'effectue au sein de la couche émettrice, il est essentiel que certaines conditions soient remplies. Dans le cas d'une OLED monocouche par exemple, où la couche émettrice est directement comprise entre les deux électrodes, il faut (Figure 49):

- Que le travail de sortie de l'anode (W_a) ne soit pas trop éloigné du niveau HOMO du matériau constituant la couche émettrice. Ceci dans le but que la barrière d'énergie à franchir pour l'injection des trous ne soit pas trop élevée et ainsi que l'injection de ce type de charge soit facilitée.
- Que le travail de sortie de la cathode (W_c) ne soit pas trop éloigné du niveau LUMO du matériau de la couche active afin que l'injection des électrons soit facilitée.

Cependant, il est rare qu'un seul et même matériau remplisse ces conditions. C'est pourquoi la plupart des structures employées pour des diodes électroluminescentes sont dites « multicouches ».

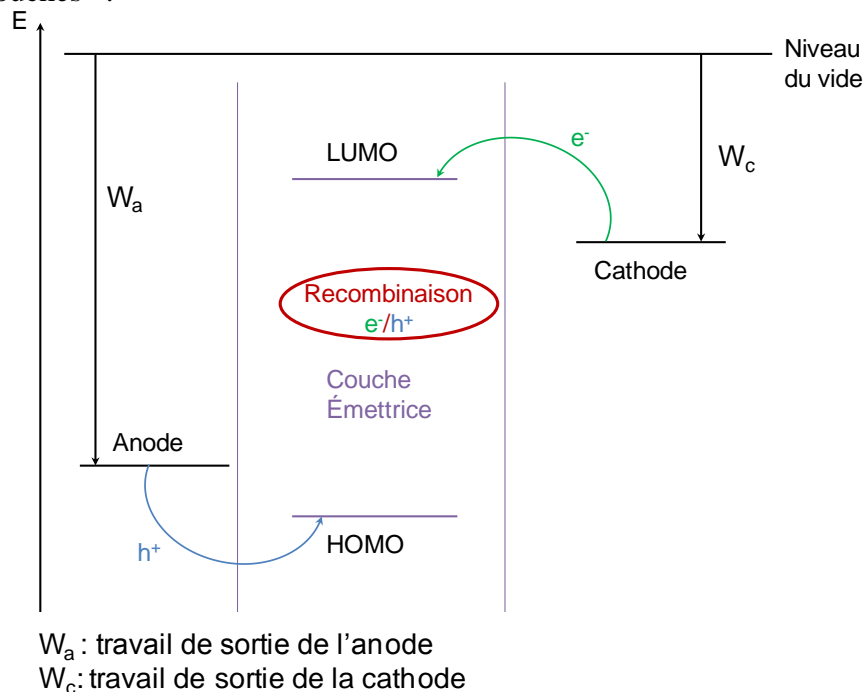


Figure 49 : Recombinaison des charges au sein d'une OLED monocouche

IV. 3 Les différentes structures de dispositifs existantes [¹²⁷]

Quelle que soit la structure d'une diode électroluminescente, il faut que l'une de ses deux électrodes soit transparente, pour permettre l'observation de la lumière émise. Généralement, c'est l'anode qui assure cette condition et celle qui est actuellement la plus utilisée est l'ITO (Indium Tin Oxide). La structure la plus simplifiée pour ce type de dispositif est celle d'une diode dite « monocouche », dont la première est reportée en 1965. Le matériau organique est directement déposé sur l'anode, par évaporation thermique pour des molécules organiques de faibles poids moléculaires ou par des techniques de dépôt en solution pour des polymères (Figure 50, Structure a). Dans le deuxième cas de Figure, on parle alors de PLEDs (Polymer Light Emitting diodes).

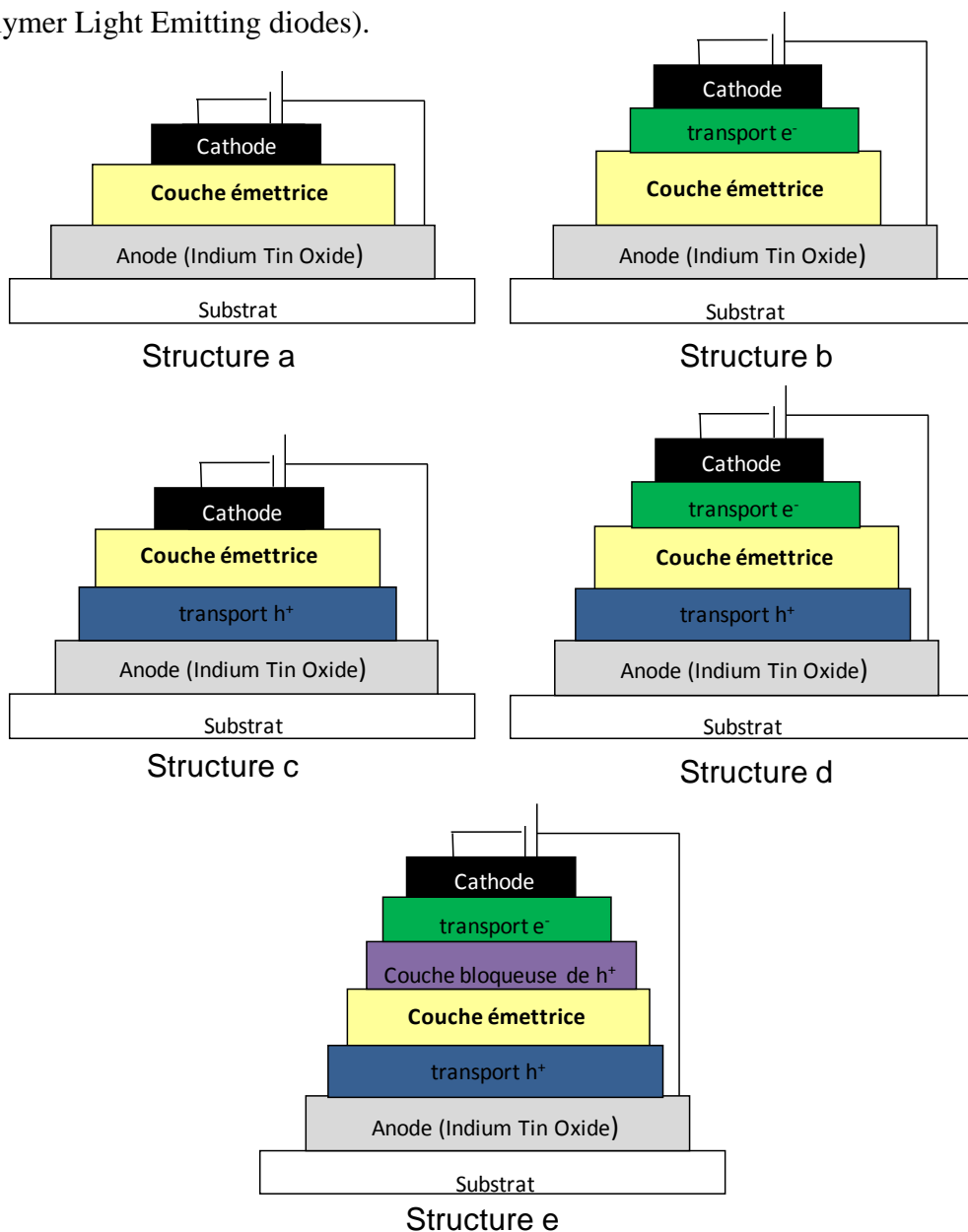


Figure 50 : Les différentes structures de diodes électroluminescentes

Dans des dispositifs de structure a, l'injection et le transport d'électrons posent généralement problème. La barrière d'énergie formée par l'interface métal/organique entre la cathode et la LUMO du matériau est souvent élevée. Afin de pallier ce problème, en 1985 sont développées les structure dites « bi-couches ». Une couche est ici ajoutée entre la cathode et la couche émettrice permettant de mieux contrôler l'injection des électrons et de favoriser la recombinaison des charges (Structure b). Il faut pour que cette couche soit efficace qu'elle présente une forte mobilité des électrons et un niveau LUMO proche du travail de sortie de la cathode. Les matériaux les plus utilisés pour cette fonction sont l'Alq₃ (8-hydroxyquinoline aluminum), le DPVBi (4,4'-bis(2,2-diphénylvinyle)-1,1'-biphényle) et des dérivés de l'oxadiazole comme le PBD (2-(4-biphényle)-5-(4-*tert*-butylphényle)-1,3,4-oxadiazole) ou le BND (2,5-bis(4-naphthyl)-1,3,4-oxadiazole) (Figure 51). Le premier transporteur d'électrons utilisé dans ce type de structure fut le PBD. La forte capacité à conduire les électrons du PBD et du BND (mobilité de $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) s'explique par la planarité du motif oxadiazole.

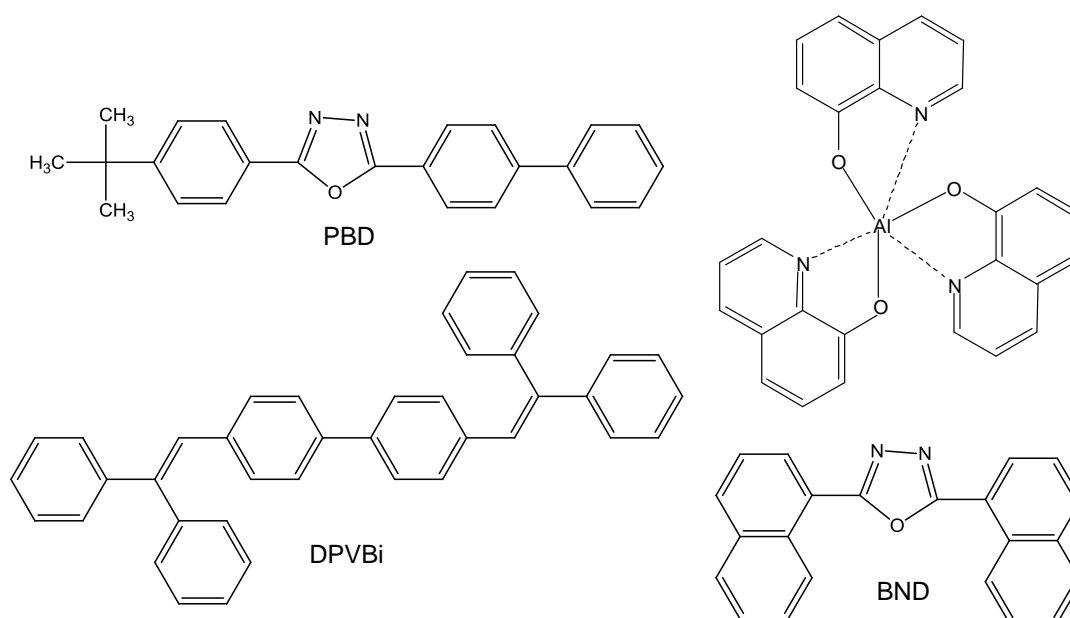


Figure 51 : Exemples de molécules organiques utilisées pour le transport d'électrons

Dans les structures dites « bi-couches » comme la structure b, les transporteurs d'électrons sont utilisés lorsque la couche émettrice favorise le transport des trous. Si à l'inverse la couche active est plus favorable au transport des électrons, c'est cette fois-ci un conducteur de trous qui est utilisé. Il est déposé entre l'anode et la couche émettrice (Structure c). Il doit avoir un niveau HOMO proche du travail de sortie de l'anode et une grande mobilité des trous. Les matériaux les plus employés pour le transport de ce type de charge sont le TPD (*N,N'*-bis(3-méthylphényle)-*N,N'*-bis(phényle)-benzidine), le α -NPD (*N,N'*-bis(naphtalène-1-

yl)-*N,N'*-bis(phényle)-benzidine) et le CPB (4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-1,1'-biphényle) (Figure 52).

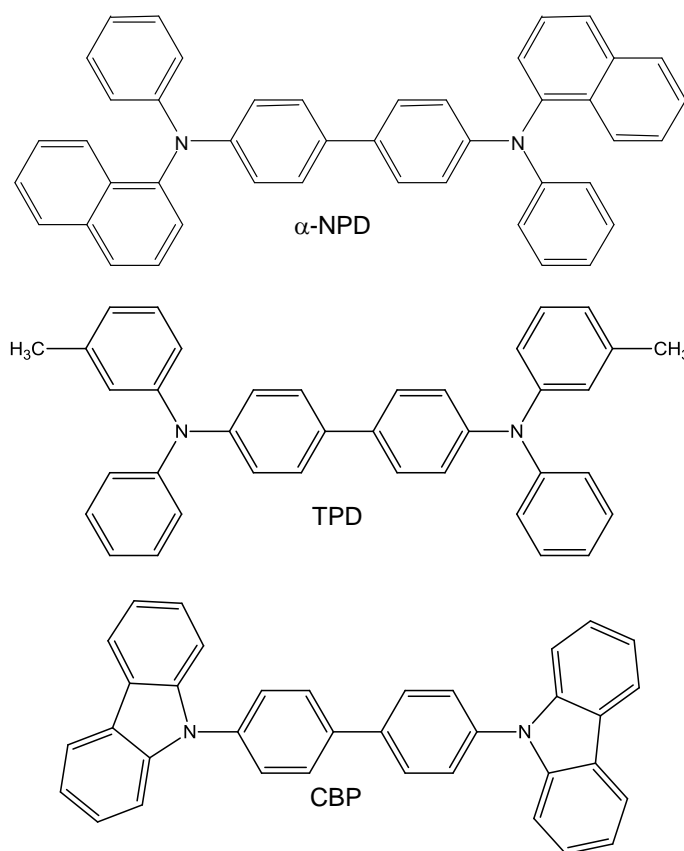


Figure 52 : Exemples de molécules employées comme transporteurs de trous

Dans les années 2000, des structures dites « multicouches » voient le jour. Elles utilisent à la fois des transporteurs d'électrons et de trous de part et d'autre de la couche émettrice, toujours dans le but d'augmenter l'équilibre entre le transport des trous et des électrons au sein du dispositif (structure d). Enfin, un dernier type de matériau peut être utilisé pour jouer le rôle de « bloqueur de trous ». Cette couche supplémentaire intervient entre la couche émettrice et la couche transportrice d'électrons, dans le but de forcer la formation des excitons au sein de la couche active (structure e). L'un des matériaux les plus utilisés pour assurer cette fonction est le BCP (bathocuproine) (Figure 53).

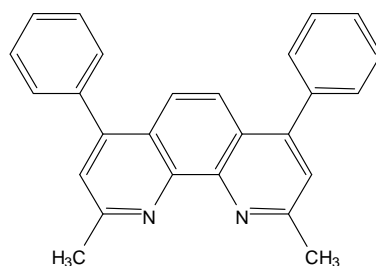


Figure 53 : Représentation du BCP

IV. 4 Comparatif entre une PLED et une OLED

On distingue généralement les OLEDs des PLEDs en fonction du matériau composant la couche émettrice. Dans une OLED, les composés constituant la couche émettrice sont définis par des « petites » molécules organiques volatiles alors que les PLEDs sont des dispositifs utilisant des macromolécules. On désigne en réalité par le terme de petite molécule organique, tout composé sublimable.

Le procédé de conduction des charges dans ces deux types de matériaux est considéré comme identique. Il est dans les deux cas assuré par l'alternance de doubles et simples liaisons donnant lieu à la π -conjugaison et au phénomène de délocalisation électronique.

En revanche, il est possible de différencier ces deux classes de composés par leurs propriétés d'émission. Comme expliqué précédemment, le rendement d'électroluminescence d'un composé organique est normalement limité à 25%. Cependant, des études indiquent que dans le cas d'un polymère, le pourcentage d'excitons dans l'état singulet formé peut dépasser les 25% [¹²⁸, ¹²⁹] et serait compris entre 25 et 60% [¹³⁰]. Plusieurs explications sont données à cela. La principale serait que la rigidité de la chaîne polymère favoriserait la formation d'excitons singulet par rapport à la formation d'excitons triplet.

Des études ont également montré qu'il était possible de contrôler la couleur d'émission d'un polymère en jouant sur la longueur de sa chaîne conjuguée et en maîtrisant le nombre de motifs la composant. En modifiant la nature de la chaîne conjuguée d'un polymère, c'est-à-dire en substituant un des motifs de cette dernière par un autre (Figure 25), il est également possible d'influer sur la largeur de la bande GAP du polymère et de modifier sa couleur d'émission.

Les polymères présentent d'autres nombreux avantages dans la conception de dispositifs. Ils sont faciles à mettre en œuvre. Ils peuvent en effet être déposés par des techniques de dépôt en solution comme le spin-coating, le spray-coating, le drop-casting, l'impression jet d'encre

ou le docteur Blade (Chapitre IV paragraphe I) et être ainsi utilisés pour la conception de dispositifs de grande surface. Le dépôt en solution des petites molécules est beaucoup plus délicat car les films sont généralement de moins bonne qualité. Les molécules organiques de petite taille sont déposées par un procédé d'évaporation thermique sous ultra-vide qui est plus coûteux en énergie que les techniques de dépôt en solution et qui impose l'utilisation de substrats de petit format. En revanche, ce procédé permet la réalisation de dispositifs multicouches et l'obtention d'une structure multicouche optimisée pour acheminer les charges vers la couche émettrice, ce qui est plus délicat avec les techniques de dépôt en solution où il y a des risques de redissolution de la couche précédente. L'évaporation thermique sous ultra-vide nécessite des quantités de composé relativement importantes en comparaison de celles requises pour les techniques de dépôt en solution. De plus, il faut savoir que la structure multi-couche des OLEDs fait intervenir des matériaux à fortes valeurs ajoutées (Catalogue Aldrich 2012 : 10 g CBP : 1410.00 €, 10 g α -NPB : 1150.00 €, 10g Alq3 : 630.00 €, 10g DPVBi : 2180.00 €).

IV. 5 Efficacité et stabilité des PLEDs ^[1, 48, 52, 131]

Les diodes polymères ont fait l'objet de nombreuses études au cours de ces vingt dernières années, la facilité de mise en œuvre des composés polymériques ainsi que la conjugaison de propriétés d'émission et de conduction intéressantes faisant d'eux des candidats prometteurs dans ce domaine de l'électronique organique.

Le premier dispositif de type PLED a été réalisé en 1990 à partir du PPV par Burroughes *et al.* Il avait alors une durée de vie de quelques heures seulement, un E.Q.E de 0,05% et une couleur d'émission «jaune-vert». Le E.Q.E (external quantum efficiency) est défini physiquement par le rapport du nombre de photons émis par le dispositif sur le nombre de électrons injectés au préalable au sein de celui-ci. La première diode bleue était réalisée trois ans après par Leising *et al.*, à partir du PPP. Ce dispositif avait un rendement aussi faible que le précédent. La faible connaissance des phénomènes intervenant à la fois au sein du matériau et dans ce nouveau type de structure ne permettait pas encore d'obtenir des performances satisfaisantes. Six ans après, Philips parvint à réaliser une diode à partir d'un PPV fonctionnalisé par des groupements alcoxy et à obtenir cette fois-ci un E.Q.E de 2,1% et une luminance de 100 cd/m². Ces résultats mettent en avant l'importance de plusieurs paramètres sur les rendements des diodes: la qualité de chaque étape de synthèse, le choix du ou des substituants pour fonctionnaliser le motif du polymère, la pureté du composé et enfin la capacité du matériau à former des films homogènes.

Indépendamment de l'efficacité lumineuse des diodes polymères, l'une des limites importantes de ces dispositifs a longtemps été leur durée de vie. Plusieurs raisons ont été évoquées pour expliquer ce phénomène, notamment une diminution des performances du matériau lorsqu'il était chauffé à trop haute température ou encore des problèmes de stabilité lorsque celui-ci était exposé aux rayonnements UV de la lumière, cette exposition faisant intervenir des changements de configuration et de conformation au sein de la macromolécule. La sensibilité de certains polymères conjugués à l'oxygène ou à l'humidité serait également une des causes invoquées. Enfin, des phénomènes de photo-oxydation ont aussi été mentionnés. Ils se produiraient au sein du dispositif et conduiraient à la formation de groupements carbonyles (C=O) et donc à la dégradation des propriétés d'émission du matériau souvent accompagnée par un changement de la couleur d'émission.

Le tableau 2 présente les dernières performances recensées en matière de PLEDs pour les trois couleurs primaires.

Tableau 2 : Performances obtenues pour des PLEDs monochromes

Mesuré à 1000 cd/m ²	Bleu		Vert		Rouge	
Efficacité lumineuse (cd/A)	9,0	6,0	28	50	11	31
Couleur (C.I.E)	x = 0,14 y = 0,22	x = 0,15 y = 0,14	x = 0,35 y = 0,60	x = 0,30 y = 0,63	x = 0,67 y = 0,32	x = 0,63 y = 0,37
Durée de vie (en h)	34000	21000	200000	140000	200000	350000
Tension de seuil (V_d) (en V)	5	5	4,4	6,0	6,0	5,7

A l'heure actuelle, d'énormes progrès ont été effectués dans l'augmentation de l'efficacité lumineuse et de la durée de vie de ces dispositifs puisqu'il existe maintenant des PLEDs ayant des durées de vie de plusieurs centaines de milliers d'heures. Les couleurs d'émission des dispositifs les plus performants sont le vert et l'orange. Ceux-ci sont d'ailleurs utilisés dans des applications commerciales.

Le bleu reste la couleur d'émission pour laquelle les performances sont les plus limitées. La durée de vie des dispositifs émettant dans cette couleur de la gamme spectrale est faible par rapport aux autres et les composés utilisés comme émetteurs bleus sont encore soumis à des problèmes de stabilité et à des modifications de la longueur d'onde d'émission au cours du temps.

Cette situation nous a conduits à concevoir de nouveaux polymères conjugués émettant dans le bleu. D'autre part, il existe encore très peu de diodes polymères réalisées à partir de métallopolymeres des éléments f . De tels composés sont intéressants car ils peuvent émettre dans plusieurs parties de la gamme spectrale et seraient utiles dans l'obtention d'une diode de lumière blanche. Ainsi, leur obtention représentera l'un des objectifs principaux de ce travail.

Chapitre II :

Synthèse et caractérisation

Nous décrirons dans ce chapitre les mécanismes de polymérisation de nos produits, les voies de synthèse choisies et les difficultés rencontrées lors de leur mise en œuvre. Nous présenterons également les différentes caractérisations chimiques et thermiques effectuées.

I. Synthèse des composés moléculaires

I.1. Le 3,6-Dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole

Une des raisons invoquées pour expliquer les performances encore décevantes des diodes électroluminescentes organiques est le déséquilibre entre le transport des trous et des électrons. L'introduction de groupements transporteurs de charges au sein d'un même matériau devrait permettre de diminuer ce déséquilibre et ainsi d'améliorer le rendement des dispositifs. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la synthèse du 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole. Ce composé présente la particularité de comporter au sein de sa structure des groupements transporteurs des deux types de charges. Il est constitué d'un groupement carbazole qui assure la conduction des trous, tandis que le groupement benzimidazole-pyridine permet d'assurer le double rôle de transporteur des électrons et de site de coordination pour le lanthanide trivalent (Figure 54).

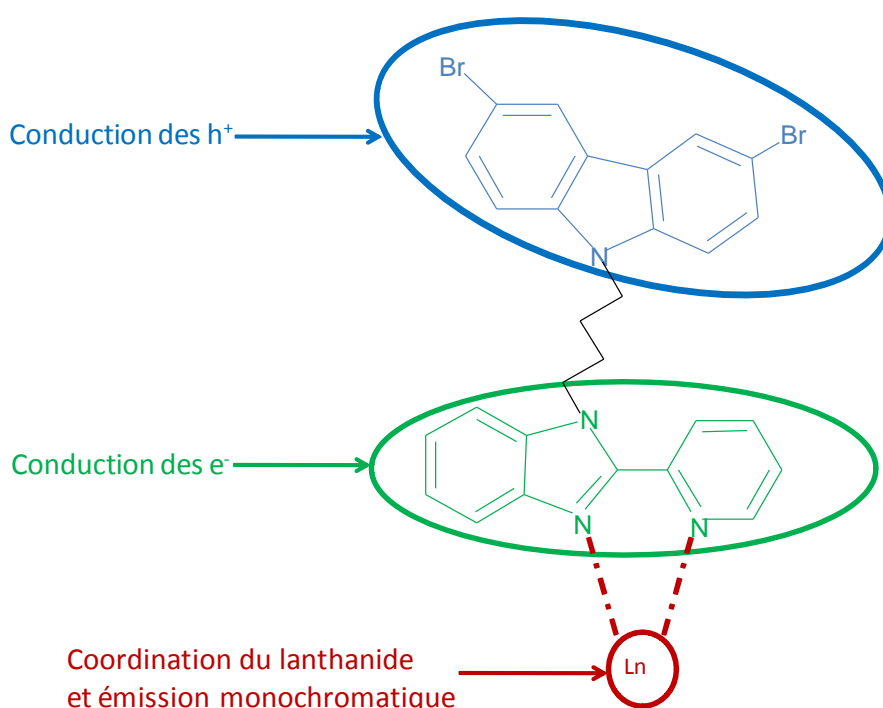


Figure 54 : Fonctionnalités du 3,6-Dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole

I.2 Le tris(2-thenoyltrifluoroacétonato) {3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole} europium(III)

Un complexe hétéroleptique est de la forme $[Ln\beta_3(L)]$ (avec L= ligand neutre donneur; Ln = lanthanide ; β = β -dicétonate). Les deux lanthanides connus pour être les plus luminescents sont le terbium et l'euporium. Les diodes polymères électroluminescentes émettant dans le vert étant déjà performantes, il a été choisi ici de s'orienter préférentiellement vers des matériaux contenant de l'euporium(III), émettant dans le rouge, couleur où les performances des dispositifs peuvent encore être améliorées. Pour cet ion métallique, l'un des ligands β -dicétonates réputés pour permettre un transfert des plus efficaces et donc la formation de composés hautement luminescents est le 2-thenoyltrifluoroacétonate (tta). La β -dicétone correspondante est présentée à la Figure 55.

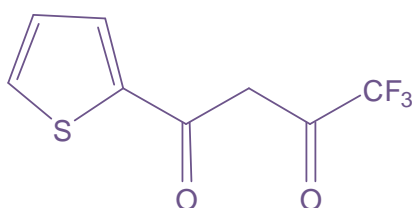


Figure 55 : Structure du Htta

Le ligand choisi ici est le 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole (Figure 54). L'obtention du complexe hétéroleptique (Figure 56) se déroule donc en trois étapes majeures, la synthèse du ligand, celle du complexe $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ et une réaction de coordination entre ce dernier et le ligand organique.

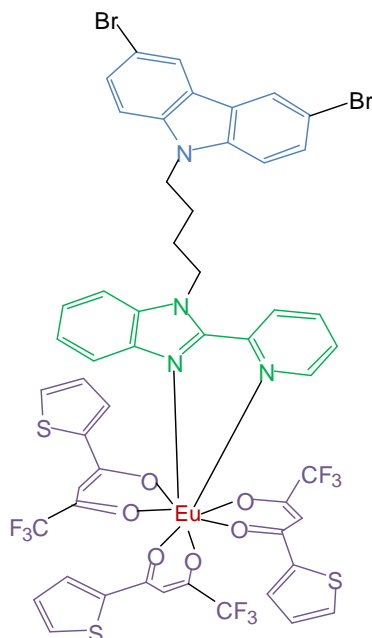


Figure 56 : Représentation du complexe hétéroleptique choisi

II. Synthèse des polymères conjugués

Les deux réactions de couplage qui ont servi à la synthèse de nos polymères sont le couplage de Suzuki-Miyaura et celui de Yamamoto. Les mécanismes de ces réactions seront explicités dans ce paragraphe.

II.1 Le cycle catalytique du couplage de Suzuki

Le couplage de Suzuki-Miyaura intervient ici entre des dérivés bromés du carbazole et des esters d'acide boronique aromatiques commerciaux. Le groupement aromatique choisi pour l'ester boronique est un motif fluorène, réputé pour former des composés possédant de très bonnes propriétés d'émission dans le bleu. Le cycle catalytique intervenant dans le mécanisme de couplage est présenté sur la Figure 57. Pour la synthèse de copolymères à deux motifs, le couplage de Suzuki qui fait intervenir des terminaisons différentes pour chacun des monomères utilisés, permet de s'assurer que les macromolécules obtenues sont toutes constituées d'une alternance parfaite entre les deux motifs.

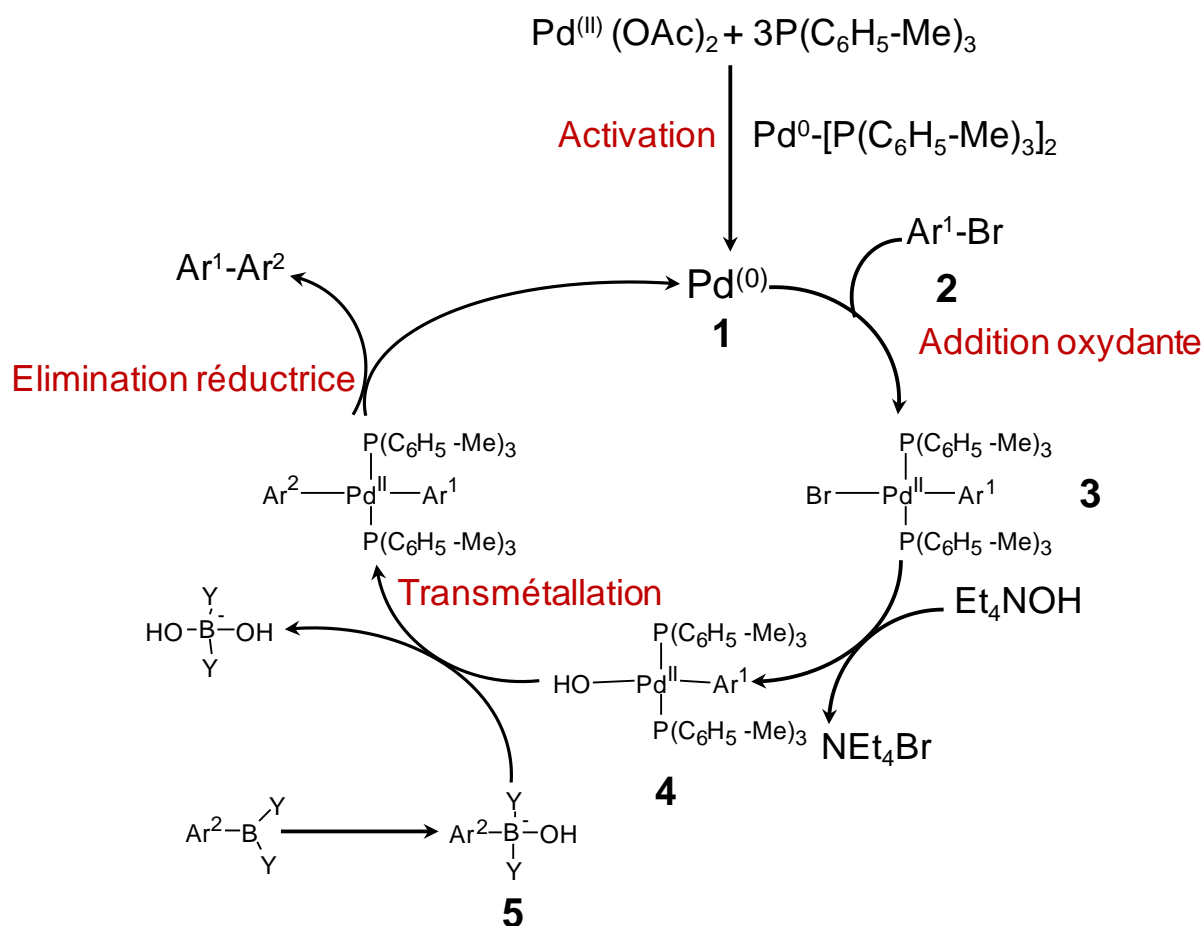


Figure 57 : Cycle catalytique du couplage de Suzuki-Miyaura

Le cycle présenté ci-dessus se compose de quatre étapes importantes. La première est une étape dite d'**activation** qui permet d'obtenir le catalyseur de Pd^0 . La seconde étape consiste en une réaction d'**addition oxydante** entre un halogénure bromé (composé 2) et le catalyseur de palladium Pd^0 (composé 1) pour former le complexe du Pd^{II} (composé 3). Il se produit ensuite une réaction d'échange entre le bromure lié au palladium et l'ion hydroxyde de la base pour former le composé 4, suivie d'une réaction de **transmétallation** entre les composés 4 et 5. Cette étape peut être assimilée à une réaction de substitution nucléophile : en effet le composé organométallique $[\text{M}]-\text{Ar}^2$ (où M est l'atome de bore) réagit avec le complexe $\text{Ar}^1-\text{Pd}-\text{X}$. Le groupement organique Ar^2 polarisé négativement est transféré au palladium par échange avec l'anion X (où X est OH^- dans notre cas). Enfin, une réaction d'**élimination réductrice** conduit à la création d'une liaison C-C entre les groupements aromatiques et la régénération du catalyseur du Pd^0 .

II.2. Réaction de couplage de Yamamoto

Le mécanisme du couplage de Yamamoto est présenté sur la Figure 58. Cette réaction a été utilisée uniquement pour la synthèse du polycarbazole (composé 10). Le couplage ne faisant intervenir qu'un dérivé bromé du carbazole, il permettait de s'affranchir de plusieurs étapes de synthèse supplémentaires, comme la fonctionnalisation du motif carbazole. Il est particulièrement adapté pour la synthèse d'homopolymères. Dans le cas de copolymères, l'enchaînement des motifs au sein de la chaîne conjuguée est complètement aléatoire. Contrairement aux polymères obtenus par Suzuki, il est impossible de s'assurer que les macromolécules du composé synthétisé sont constituées d'une alternance régulière de motifs A et B, raison pour laquelle ce mécanisme n'a pas été employé pour la synthèse de copolymères.

Le mécanisme du couplage de Yamamoto se déroule suivant trois étapes principales. La première est une réaction d'**addition oxydante** permettant l'insertion du nickel(II) dans la liaison C-Br. Cette étape est suivie d'une **élimination réductrice** conduisant à la formation d'un dimère du carbazole. Une **réaction de propagation de chaîne** faisant intervenir des réactions similaires à celles décrites précédemment entraîne la formation de macromolécules.

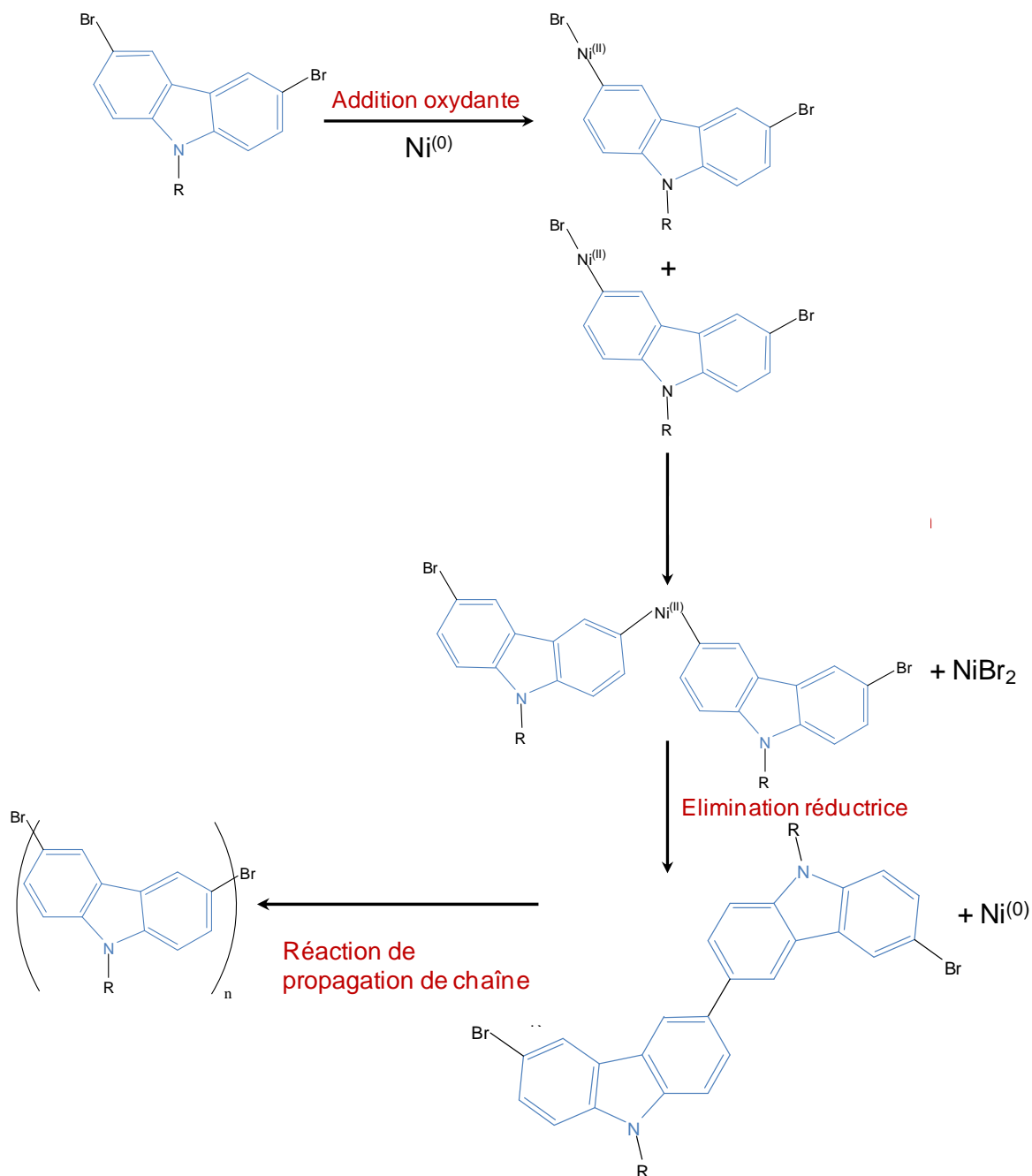


Figure 58 : Mécanisme du couplage de Yamamoto

Une étape supplémentaire a été effectuée lors de nos synthèses, afin d'améliorer la solubilité des polymères et l'homogénéité des films réalisés avec ceux-ci. Elle a pour but d'éliminer les terminaisons de chaînes (bromures et fonctions ester) et de les remplacer par des groupements aromatiques. Dans ce travail, c'est le benzène qui a été choisi. Le bromobenzène et l'ester d'acide phénylboronique sont des produits de départ peu onéreux et le benzène ne devrait pas influencer sur les propriétés de conduction et d'émission des polymères.

II.3 Présentation des différents types de polymères conjugués synthétisés

La synthèse de trois séries de polymères conjugués a été réalisée lors de ce travail. Dans la première série de matériaux trois monomères ont été utilisés : deux motifs fluorènes avec des substituants *N*-alkyles de longueurs différentes (deux chaînes hexyles pour l'un, deux chaînes octyles pour l'autre) et un dérivé du 3,6-dihalocarbazole. Cette première série comprend un polyfluorène, un polycarbazole ainsi que des copolymères avec des rapports de motifs fluorène/carbazole variables. Les motifs fluorènes et carbazoles doivent ici assurer le double rôle d'émetteurs et de conducteurs de trous. L'incorporation en proportions variables du motif carbazole dans la chaîne conjuguée des polymères obtenus permettra dans un premier temps d'étudier l'influence de ce groupement sur les propriétés de conduction et d'émission. La représentation générale de cette première série de composés est exposée Figure 59.

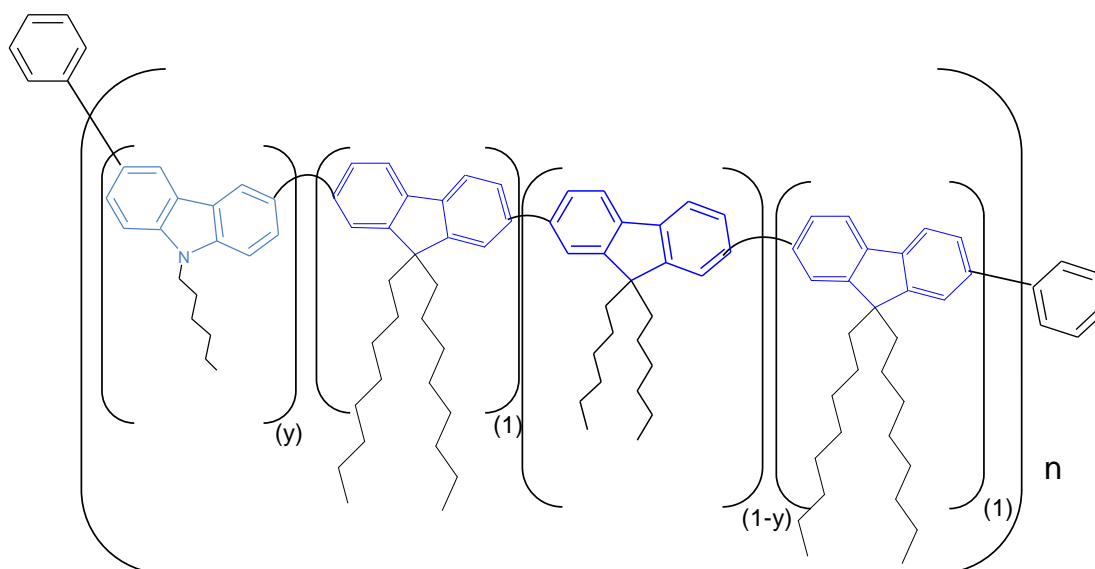


Figure 59 : Polymères porteurs de groupements fluorènes et/ou carbazoles (série 1)

Dans la deuxième série de matériaux synthétisés, le groupement carbazole est fonctionnalisé par un groupement pendant devant assurer le rôle de conducteur d'électrons : le benzimidazole-pyridine (représenté en vert : Figure 54). Les deux monomères utilisés pour le motif fluorène sont inchangés et le troisième monomère est ici le 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole (ligand présenté au Chapitre II paragraphe I.1). Ce composé permet à la fois de jouer sur la nature de la chaîne conjuguée du polymère mais aussi d'insérer en taux modulable des groupements pendants. Cette fonctionnalité supplémentaire devrait permettre d'évaluer l'influence de la quantité de transporteurs de charges négatives dans une étape ultérieure d'utilisation de ces polymères

comme composants actifs de diodes électroluminescentes. Dans la suite de cette étude, le benzimidazole-pyridine permettra également de coordonner le lanthanide, nécessaire à l'obtention de métallopolymères (Figure 60).

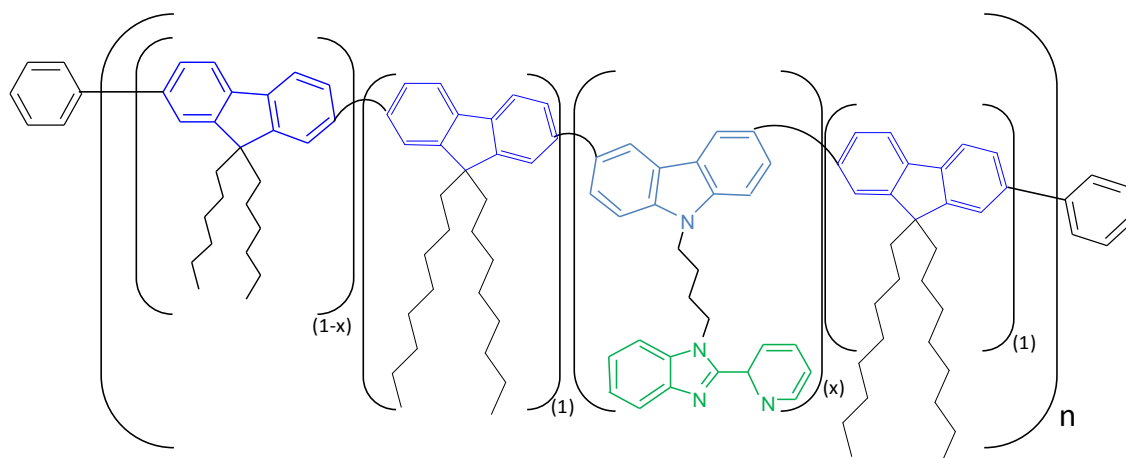


Figure 60 : Copolymères de groupements fluorènes et d'un groupement carbazole fonctionnalisé par le motif benzimidazole-pyridine (série 2)

Dans la troisième série de matériaux, la chaîne conjuguée de tous les polymères est identique et constituée de groupements fluorènes et carbazoles dans les mêmes proportions (50/50). Les trois monomères utilisés ici sont un motif fluorène fonctionnalisé par des chaînes octyles et deux motifs carbazole fonctionnalisés différemment : soit par une chaîne alkyle soit par des groupements benzimidazole-pyridine. Il s'agit ici de faire varier au sein des composés uniquement le taux de groupements transporteurs d'électrons. La représentation générale de cette troisième série de polymères est donnée à la Figure 61.

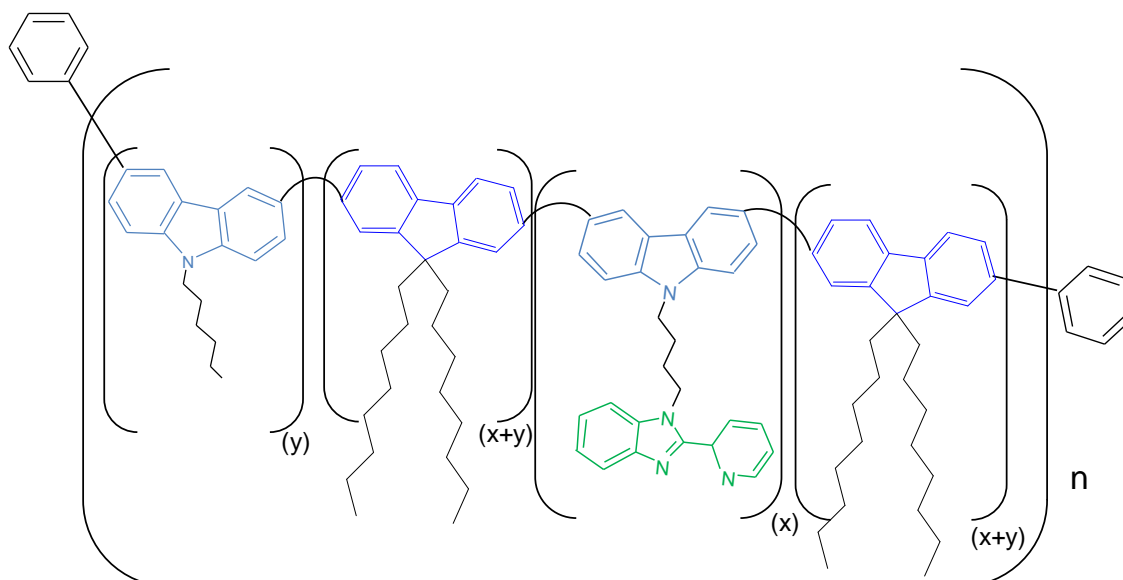


Figure 61 : Copolymères de groupements fluorènes, carbazoles et d'un groupement carbazole fonctionnalisé par un motif benzimidazole-pyridine (série 3)

Dans la littérature, les modes opératoires reportés pour la réaction de couplage de Suzuki sont le plus souvent décrits en utilisant comme catalyseur le complexe du palladium(0) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ déjà formé. Deux composés commerciaux de provenances différentes ont été utilisés dans ce travail. L'un était de couleur jaune et l'autre de couleur grise. En utilisant ces deux complexes, le couplage de Suzuki n'a pu être réalisé. Ceci peut s'expliquer par des problèmes de stabilité du composé, les complexes de métaux à des degrés d'oxydation (0) sont réputés pour être très instables. Nous avons décidé pour pallier ce problème de nous orienter vers un mode opératoire où la formation du catalyseur de Pd^0 s'effectuerait *in situ* à partir d'un précurseur de Pd^{II} , l'acétate de palladium. Par ce biais, la synthèse de nos polymères a pu être effectuée, mais la réalisation de ces polymérisations demeure délicate car la moindre trace de dioxygène rend le catalyseur inactif et arrête ainsi la polymérisation. La dégradation du catalyseur liée à la présence de dioxygène se manifeste par la couleur vert foncé que prend le milieu réactionnel.

Toutefois, les polymérisations ont été réalisées en grande majorité avec réussite. Cependant, quelques unes faites dans des conditions strictement analogues aux autres n'ont pas fonctionné. Le catalyseur n'a pourtant pas été dégradé au cours de ces synthèses puisque nous n'avons pas observé de changement de couleur significatif du milieu réactionnel. Nous ne sommes pas parvenus à expliquer ce dysfonctionnement de manière rationnelle.

D'autre part, les synthèses avec des taux élevés de carbazoles se sont révélées plus compliquées à réaliser que les autres. En effet, le groupement carbazole est moins réactif que le groupement fluorène et l'insertion du palladium au sein de la liaison C-Br est plus difficile. C'est pourquoi pour la plupart d'entre elles, nous avons eu recours à l'utilisation de l'Aliquat 336. C'est un agent de transfert de phase qui a pour rôle de favoriser l'insertion du palladium. L'utilisation de ce composé a grandement facilité les synthèses en permettant l'obtention quasi systématique du polymère souhaité.

Enfin, pour des taux élevés de ligand nous avons pu constater que l'ajout de la solution aqueuse d'hydroxyde de tétraéthylammonium provoquait instantanément la formation d'un important précipité qui bloquait la poursuite de la polymérisation. Pour éviter cette précipitation, nous avons utilisé comme base une solution aqueuse de carbonate de potassium.

III. Les stratégies de synthèse d'un métallopolymère

Il existe deux voies de synthèse possibles pour un métallopolymère, elles sont présentées sur la Figure 62 et ont toutes les deux été expérimentées dans ce travail. Le principal intérêt de cette classe de matériaux réside dans le fait qu'ils permettent de combiner les propriétés d'un polymère organique conjugué (conduction, émission, facilité de mise en œuvre) à celles d'un complexe de lanthanide (pureté de la couleur d'émission).

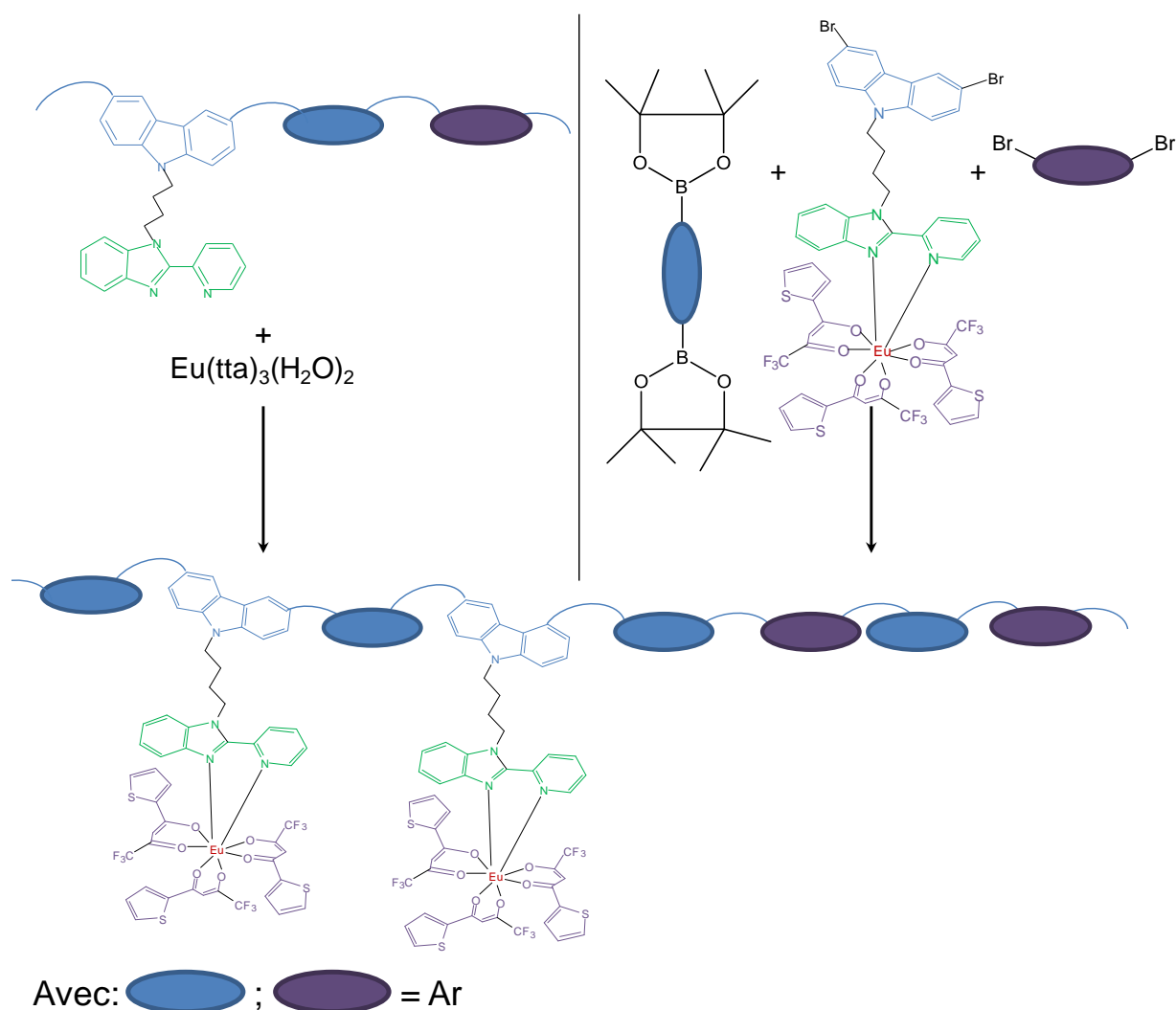


Figure 62 : Voies d'obtention d'un métallopolymère

La première voie consiste en une réaction de coordination entre le polymère organique et le complexe $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, tandis que la seconde utilise le complexe hétéroleptique comme monomère. C'est la première voie qui a été privilégiée ici. La deuxième n'a pas permis l'obtention d'un métallopolymère et le composé isolé à l'issue de cette réaction est le

polymère organique. La réaction de Suzuki imposant l'utilisation d'une base forte et les liaisons formées avec un lanthanide étant plus faibles que celles avec des métaux d, il est probable que les conditions expérimentales aient conduit à la décoordination du groupement $\text{Eu}(\text{tta})_3$ du ligand organique. Le couplage de Suzuki a déjà été réalisé avec succès à partir de complexes d'iridium, mais contrairement aux métaux f où les liaisons créées sont de nature électrostatique, les liaisons avec des métaux d ont un caractère covalent prononcé qui les rend moins fragiles.

Pour les métallopolymères, c'est la purification du composé qui s'est révélée être l'étape la plus délicate. En effet, la fixation du groupement $\text{Eu}(\text{tta})_3$ sur le polymère conjugué change beaucoup la solubilité du composé synthétisé. Il n'est ainsi plus possible de faire précipiter ce dernier dans le méthanol comme c'était le cas pour le polymère, le métallopolymère étant devenu soluble dans le méthanol. De plus, il est également nécessaire d'éliminer le composé $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ utilisé en excès lors de la synthèse. Le complexe métallique et le métallopolymère ont des solubilités très voisines dans la majorité des solvants. Mais le complexe $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ étant plus soluble que le métallopolymère dans le méthanol, a pu être éliminé par des lavages avec de petites portions de ce solvant à froid.

IV. Détermination de la structure des polymères

IV. 1 Analyses élémentaires

Dans la première série de polymères synthétisés, l'atome d'azote est uniquement présent au sein du groupement carbazole. Ainsi, si le pourcentage d'azote mesuré au sein du composé concorde bien avec celui calculé de manière théorique, les analyses élémentaires de ces matériaux permettront de confirmer que le taux de motifs carbazoles présents dans le polymère est bien celui désiré. Par exemple pour le copolymère à 20% de carbazole (Figure 63), les analyses élémentaires confirment bien que le rapport de motifs fluorène/carbazole défini au départ est respecté. Seul le pourcentage sur le carbone est un peu faible, mais les résultats publiés dans la littérature présentent un taux d'erreur au moins aussi élevé sur cet élément (de l'ordre de 5%).

Pour $x = 0,2$: Calculé : C 89,4 % ; H 9,5 % ; **N 1,1 %**

Trouvé : C 87 % ; H 9,5 % ; **N 0,9 %**

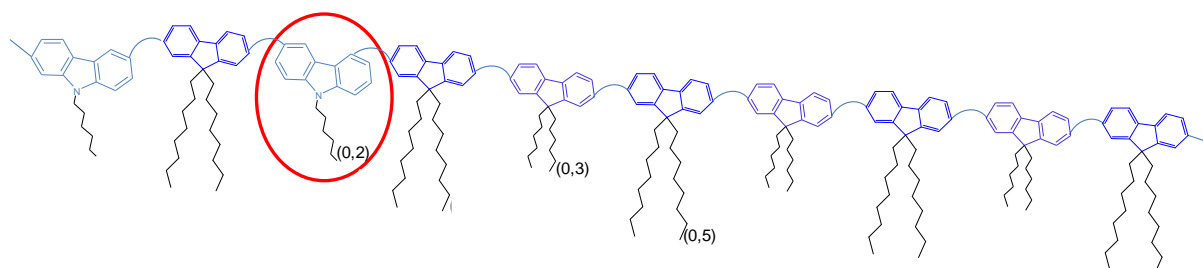


Figure 63 : Représentation d'un copolymère fluorène/carbazole à 20% de carbazole

Pour la deuxième série de polymères obtenus, les atomes d'azote sont uniquement présents au sein des groupements carbazoles fonctionnalisés par un motif benzimidazole-pyridine. Le pourcentage d'atomes d'azote présents dans le polymère permet donc également de vérifier si le taux escompté de groupement L a bien été inséré au sein de la chaîne conjuguée du composé. A titre d'exemple, l'analyse élémentaire du copolymère à 35% de L (Figure 64) est fournie ci-dessous.

Pour $x = 0,35$: Calculé : C 87,1%, H 8,2%, **N 4,7%**

Trouvé : C 84,5%, H 8,2%, **N 4,6%**

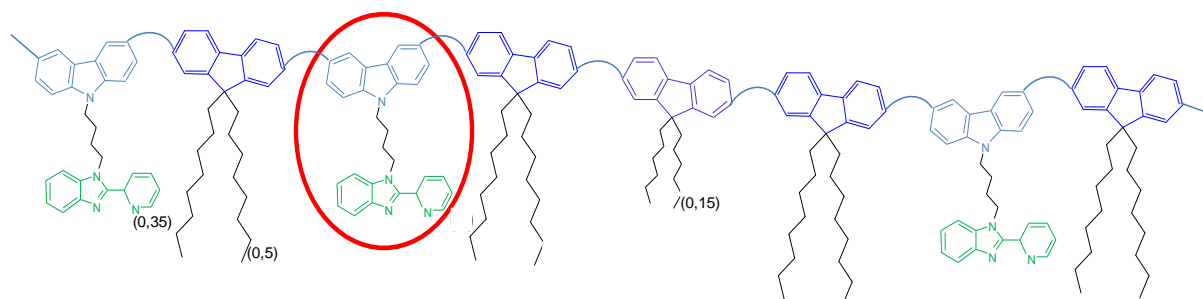


Figure 64 : Représentation d'un copolymère de groupements fluorènes et de 35% du groupement L

IV.2 RMN

Les signaux ^1H RMN des deux homopolymères, le polyfluorène et le polycarbazole sont facilement attribuables et les spectres de ces derniers sont décrits dans la partie expérimentale. En revanche, les spectres des autres copolymères synthétisés sont plus compliqués puisque certains signaux aromatiques se chevauchent. Cependant, pour les copolymères de groupements fluorènes/carbazoles, les spectres de RMN ont permis de confirmer que le taux de carbazole souhaité avait bien été inséré dans le squelette du polymère. La quantité de motifs carbazoles au sein de la chaîne conjuguée a été évaluée en prenant pour référence le signal correspondant aux protons méthyléniques N-CH₂ à δ 4,18. Celui-ci a été comparé au signal lié aux quatre premiers protons méthyléniques des chaînes alkyles des groupements fluorènes : fluorène-(CH₂)₂ observé à δ 2,15. Pour le copolymère à 20% de carbazole, l'intégration du signal à δ 4,18 donne 1H et celle du signal à δ 2,15 8H, ce qui correspond bien au rapport de 20%. En réalisant la même démarche pour le copolymère à 50% l'intensité du signal à δ 4,18 correspond à 1H et celle du signal à δ 2,15 à 2H, ce qui permet également de confirmer pour ce polymère que le rapport fluorène/carbazole est bien celui escompté.

IV.3 Chromatographie par exclusion stérique (SEC)

IV.3.1 Les polymères conjugués

Le degré de polymérisation DP_n est défini par le rapport entre la masse molaire moyenne en nombre (M_n) et la masse molaire d'un motif (M_0) ($DP_n = M_n/M_0$). Il a été évalué

pour certains polymères de ce travail afin de rendre compte de l'influence de la nature des groupements constituant la chaîne conjuguée sur la longueur des chaînes des macromolécules synthétisées. Les résultats de SEC montrent que parmi tous les polymères synthétisés celui qui présente les poids moléculaires les plus bas est le polycarbazole, en accord avec ce qui est communément présenté dans la littérature pour cette classe d'homopolymères (Chapitre I paragraphe I.6). La plus grande rigidité du motif carbazole donne lieu à la formation d'oligomères moins solubles et donc à la synthèse de macromolécules de chaînes plus courtes, avec un degré de polymérisation de 12 pour cet homopolymère contre 44 pour le polyfluorène. On remarque une tendance similaire pour les copolymères fluorène/carbazole, l'introduction de taux importants de motifs carbazoles au sein du squelette des polymères donne lieu à des macromolécules de chaînes plus courtes. Typiquement, pour un copolymère comportant un taux de carbazole de 20%, le degré de polymérisation est de 35 alors qu'il est de 25 pour un copolymère comportant 50% de groupements carbazoles. En revanche, aucune corrélation entre le taux de carbazole inséré dans la chaîne et les rendements de synthèse des polymérisations n'a été faite. Ces dernières ont été réalisées à des périodes différentes de ce travail et les conditions expérimentales ont été améliorées au fil des synthèses.

Le groupement benzimidazole-pyridine a également une influence sur la longueur de chaîne des macromolécules synthétisées. Ces groupements sont volumineux et créent une gêne stérique, ils doivent aussi contribuer à l'obtention d'oligomères moins solubles. Ainsi un copolymère comportant 50% de groupements carbazoles fonctionnalisés uniquement par une chaîne alkyle présente un indice de polymérisation de 25 contre 14 pour un copolymère comportant 50% de motifs carbazoles fonctionnalisés par des groupements pendants.

Les analyses SEC montrent également que les polymères synthétisés comportent des macromolécules ayant des longueurs de chaînes homogènes. En effet, les indices de polydispersité sont tous situés entre 1,1 et 2,5. Ces valeurs sont faibles en comparaison de celles reportées dans la littérature qui se situent généralement entre 2 et 6. Ces résultats permettent ainsi de mettre en avant le rôle non négligeable du lavage par Soxhlet, la pureté et l'homogénéité des matériaux étant deux critères primordiaux pour leur utilisation au sein de diodes électroluminescentes.

Enfin, ces analyses indiquent que la réaction de terminaison consistant à remplacer les fonctions ester et les bromures par des groupements benzéniques joue sur l'homogénéité de la taille des macromolécules obtenues. En effet l'indice de polydispersité du copolymère à 20% de carbazole pour lequel cette étape a été réalisée est de 1,7 alors qu'il est de 2,6 pour son homologue dont les terminaisons n'ont pas été modifiées.

IV.3.2 Les métallopolyères

Pour les métallopolyères synthétisés, les masses molaires moyennes en nombre (M_n) mesurées sont supérieures à celles enregistrées pour les polymères conjugués utilisés lors de la réaction de coordination. Cela signifie que le volume hydrodynamique des métallopolyères est plus élevé que celui des polymères conjugués ayant servi à leur synthèse. Cela peut s'expliquer par une gêne stérique induit par la présence des groupements $\text{Eu}(\text{tta})_3$ au sein des chaînes du polymère. Ceci constitue donc une bonne indication que le complexe métallique a bien été coordonné au sein des chaînes du polymère.

V. Les propriétés thermiques des polymères et métallopolymeres

V.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyses thermogravimétriques (ATG) des polymères conjugués

Le comportement thermotrope de nos polymères a été étudié par DSC et leur stabilité thermique par ATG. Les mesures d'ATG sont réalisées sous azote et la température de décomposition (T_d) a été déterminée pour une perte de masse de 5%. Les températures de transition vitreuses (T_g) sont identifiées par un pic endothermique observé sur la deuxième montée en température des thermogrammes DSC. Les températures T_d et T_g des polymères de la série 1 sont reportées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : T_g et T_d des polymères de la série 1

Taux de carbazole (y)	T_g (°C)	T_d (°C)
0	69	420
0,2	83	418
0,2 (sans réaction de terminaison)	86	419
0,5	111	417
1	146	395

Les valeurs de transitions vitreuses mesurées ici sont analogues à celles reportées dans la littérature pour des polyfluorènes, des polycarbazoles ou des copolymères carbazoles-fluorènes. Pour le polyfluorène, il est important de noter la présence d'un deuxième pic endothermique plus petit à 165°C sur sa courbe DSC. Il correspond à la transition cristalline de ce composé.

Comme le montrent les valeurs données dans le Tableau 3, la température de transition vitreuse de cette première série de matériaux augmente avec le taux de carbazole inséré dans le squelette du polymère. C'est également ce qui est reporté dans la littérature pour des copolymères de groupements fluorène/carbazole [132, 110, 106]. Ce phénomène est généralement attribué à une rigidification des chaînes conjuguées du polymère lorsque le motif carbazole est inséré au sein de celles-ci. En effet, le fait que le couplage se réalise sur les positions 3 et 6 du groupement carbazole et non en position 2 et 7 pour le motif fluorène confère une rigidité plus importante aux macromolécules comportant ce motif. Les températures de décomposition de

ces matériaux sont toutes situées autour de 400°C et montrent que les composés synthétisés sont très stables thermiquement. Le polymère pour lequel la réaction de terminaison n'a pas été effectuée a des valeurs de températures de décomposition et de transition vitreuse voisines de celles mesurées pour son homologue comportant des groupements phényles en bout de chaîne. Ces résultats mettent en évidence la faible influence des groupements aromatiques sur les propriétés thermiques du polymère. Les courbes ATG de ces différents composés sont présentées à la Figure 65.

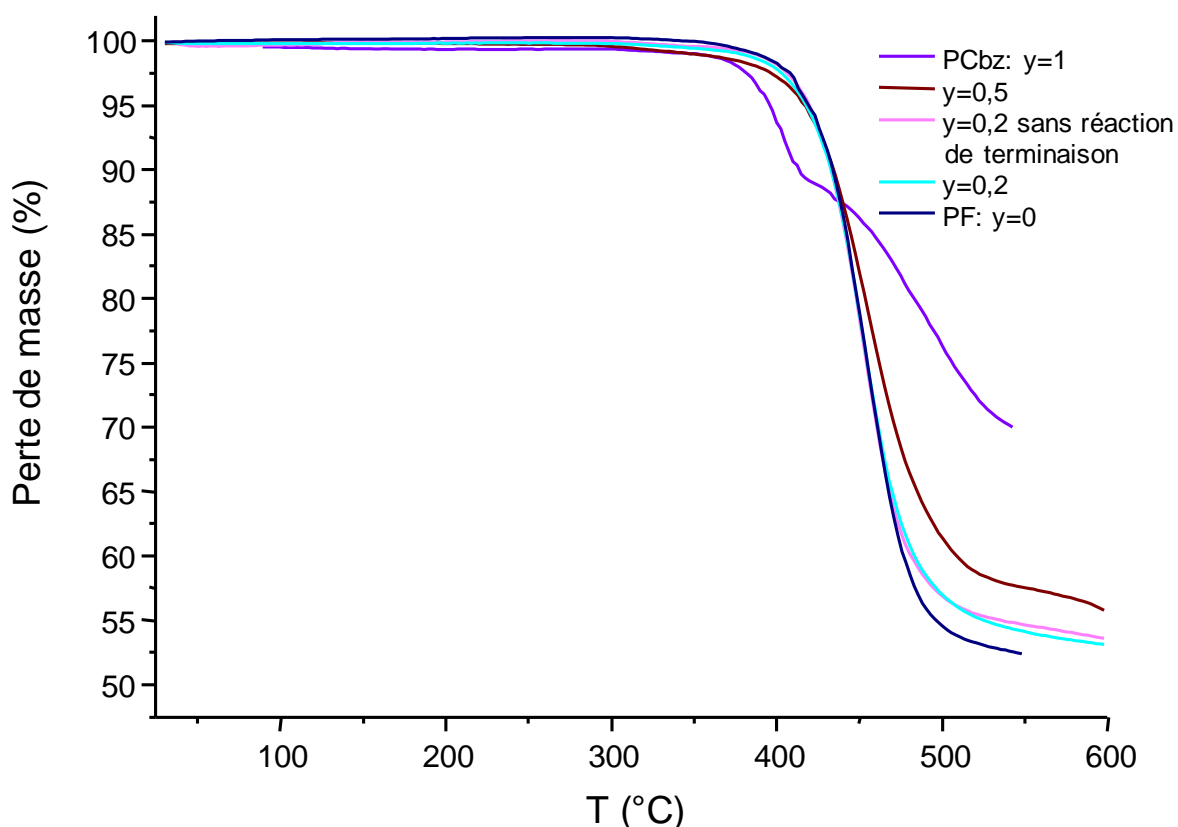


Figure 65 : Courbes ATG des polymères de la série 1

Les pertes de masse enregistrées en fin de cycle pour chacun de ces polymères correspondent à la rupture des chaînes alkyles greffées sur chacun des motifs aromatiques constituant la chaîne conjuguée du matériau. C'est le polycarbazole qui possède la température de décomposition la plus faible. Ceci s'explique par le fait que les chaînes alkyles greffées sur le motif carbazole se décomposent à une température plus basse que les chaînes alkyles des motifs fluorènes. La rupture de chaîne sur le motif carbazole s'effectue au niveau d'une liaison C-N alors que pour les motifs fluorènes elle se produit au niveau d'une liaison C-C. En effet, l'énergie de liaison d'une liaison C-N ($305 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) étant plus faible que celle d'une

liaison C-C (348 kJ. mol^{-1}), la rupture de ce type de liaison nécessite moins d'énergie et s'effectue donc à plus basse température.

Les températures de transition vitreuse et de décomposition des polymères de la série 2 sont reportées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : T_g et T_d des polymères de la série 2

Taux de fonctionnalisation du carbazole (x)	T_g (°C)	T_d (°C)
0	69	420
0,05	79	411
0,1	92	Plus de composé
0,2	89	405
0,35	108	405
0,5	123	356

Pour cette série, on remarque également que la température de transition vitreuse augmente avec le taux de carbazole inséré dans le squelette du polymère. Les groupements pendants présents sur le carbazole ne semblent pas avoir une grande influence sur les valeurs de T_g des composés puisque les valeurs mesurées pour cette série de matériaux se situent dans des gammes de températures analogues à celles reportées précédemment pour les copolymères de groupements fluorènes-carbazoles. Pour les températures de décomposition, les polymères de cette série présentent également une grande stabilité thermique. Le seul composé qui a une température de décomposition plus faible que les autres est celui comportant 50% de carbazole fonctionnalisé. Les courbes ATG de cette deuxième série sont reportées à la Figure 66. Les pertes de masse mesurées en fin de cycle pour chacun des composés correspondent à la rupture des chaînes alkyles des motifs fluorènes et à la décomposition de la chaîne alkyle et des groupements pendants par lesquels le groupement carbazole a été fonctionnalisé. Le copolymère comportant 50% de carbazole fonctionnalisé enregistre une première perte de masse plus importante que les autres copolymères ; celle-ci peut être attribuée à la rupture de la chaîne alkyle et des groupements pendants fixés sur le carbazole. Comme expliqué précédemment et comme en atteste la courbe ATG du polycarbazole, les chaînes alkyles greffées sur ce motif se rompent à des températures plus basses que les chaînes alkyles présentes sur les motifs fluorènes.

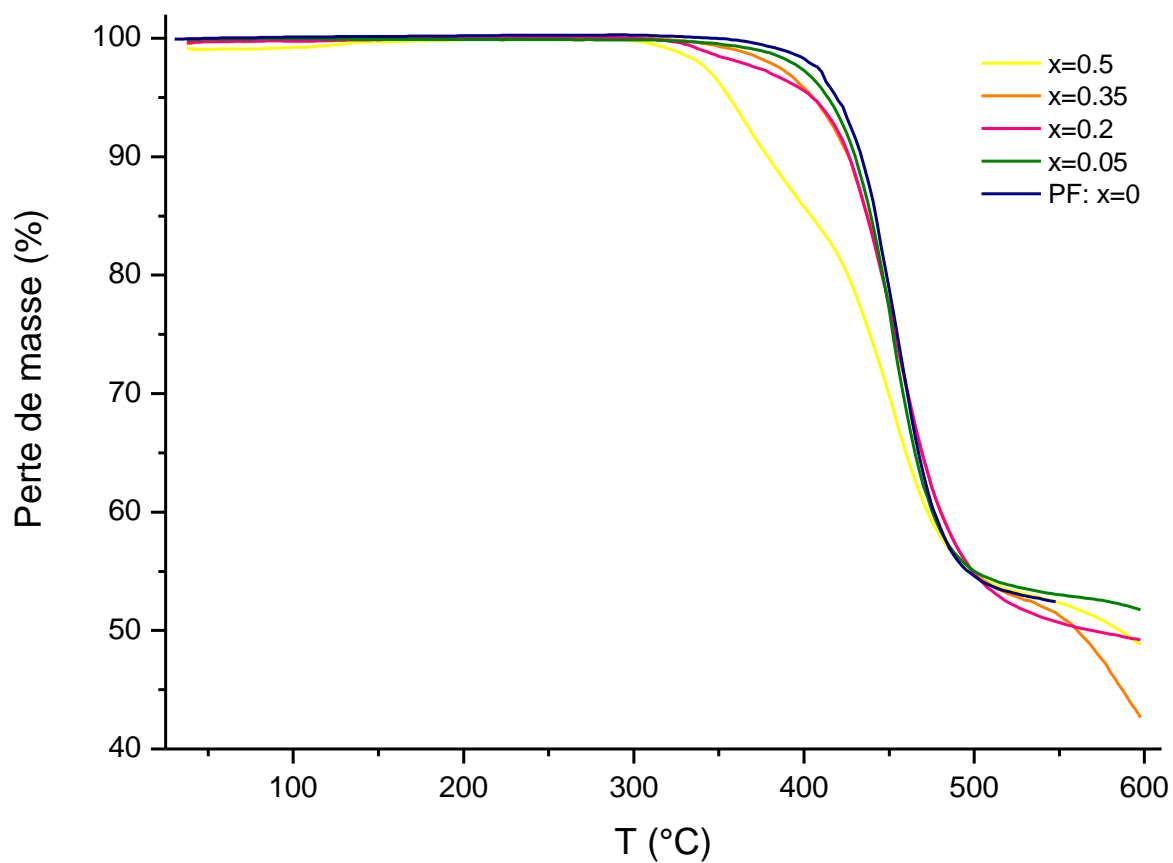


Figure 66 : Courbes ATG des polymères de la série 2

Les températures T_d et T_g des polymères de la troisième série sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : T_g et T_d des polymères de la série 3

Taux de fonctionnalisation du carbazole (x)	T_g (°C)	T_d (°C)
0	111	417
0,01	113	418
0,05	125	Plus de composé
0,1	103	366
0,2	111	374
0,35	120	379
0,5	123	356

Les valeurs reportées dans le Tableau 5 permettent de constater que tous les polymères de cette série présentent des températures de transition vitreuse voisines. En revanche, les températures de décomposition de ces matériaux sont plus faibles à partir d'un taux de ligand de 10%. Les courbes ATG de cette dernière série de composés sont reportées à la Figure 67.

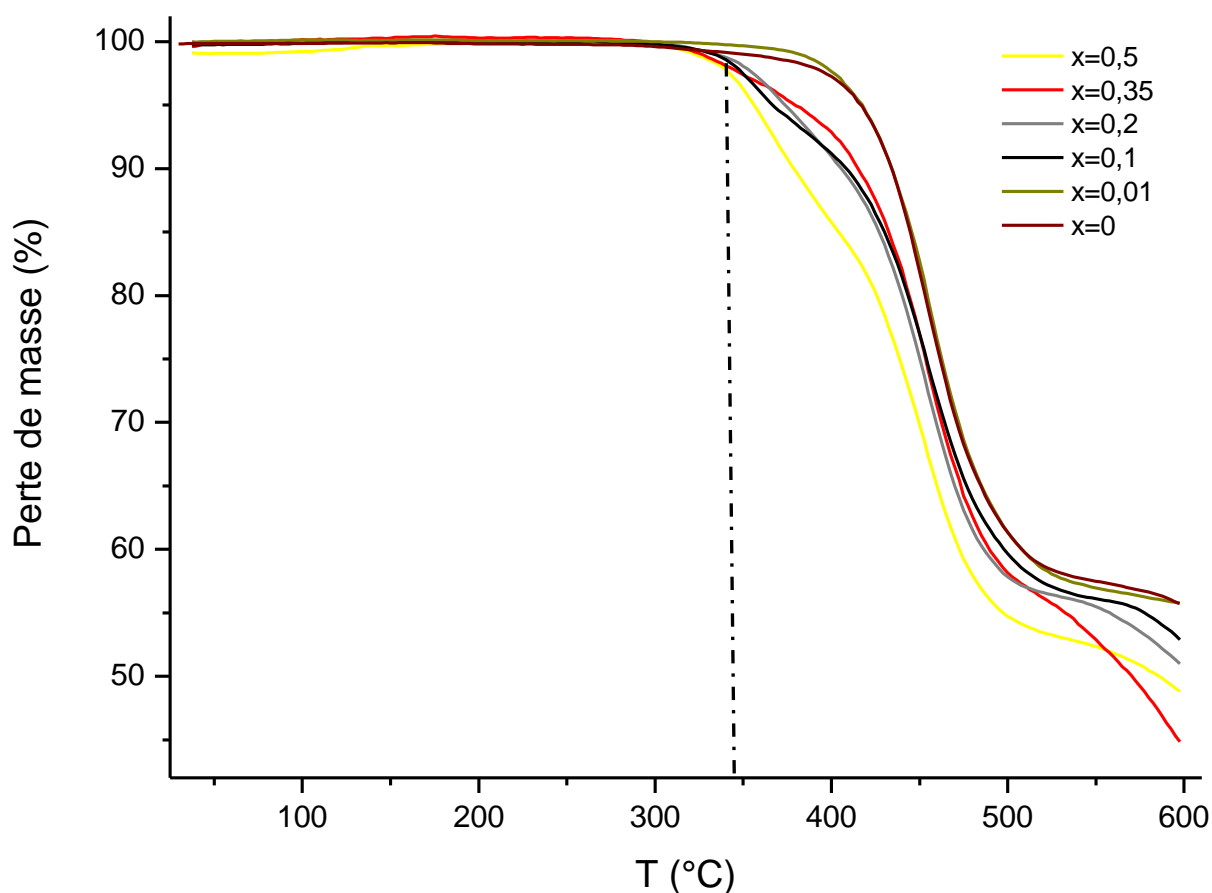


Figure 67 : Courbes ATG des polymères de la série 3

Les pertes de masse enregistrées en fin de cycle pour cette série correspondent à la rupture des chaînes alkyles des motifs carbazoles et des groupements benzimidazoles-pyridines ainsi qu'à la rupture des chaînes alkyles des groupements fluorènes. Les courbes ATG de ces matériaux permettent de constater que les chaînes butyles servant de lien entre le groupement benzimidazole-pyridine et le motif carbazole commencent à se rompre aux alentours de 350°C, à une température inférieure à celles de décomposition des chaînes hexyles du motif carbazole et des chaînes octyles des motifs fluorènes. Ceci peut s'expliquer par la présence de deux liaisons C-N au sein de cette chaîne et donc de deux points de rupture différents. Ainsi les composés contenant un taux de carbazole fonctionnalisé important sont moins stables

thermiquement puisqu'ils subissent des pertes de masses à des températures plus basses que les autres composés.

V.2 DSC et ATG des métallopolyères

A titre de comparaison sont présentées dans le Tableau 6 les valeurs de T_d et de T_g des deux complexes métalliques : $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{L})]$, celles des métallopolyères synthétisés et enfin celles des polymères conjugués ayant servi à l'obtention de ces derniers.

Tableau 6 : Récapitulatif des T_g et T_d des complexes d'euporium(III), des métallopolyères et de leurs polymères conjugués associés

Caractéristique du composé	T_g (°C)	T_d (°C)
$\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	Non observée	162,5
$\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{L})$	Non observée	309
Métallopolyère (Série 2) $x=0,35$	99	305
Polymère conjugué Associé ($x=0,35$)	108	405
Métallopolyère (Série 3) $x=0,2$	105	275
Polymère conjugué associé ($x=0,2$)	111	374

Les températures T_g et T_d mesurées pour les métallopolyères sont plus faibles que celles mesurées pour les polymères conjugués utilisés pour leur synthèse. Ceci s'explique par les plus faibles valeurs de T_g et de T_d enregistrées pour les complexes métalliques. La coordination du groupement $\text{Eu}(\text{tta})_3$ sur le polymère provoque donc un léger abaissement de la température de transition vitreuse du composé et une diminution de la stabilité thermique de celui-ci. Les courbes ATG des deux complexes métalliques, du métallopolyère de la série 2 et du polymère qui lui est associé, sont présentées à la Figure 68.

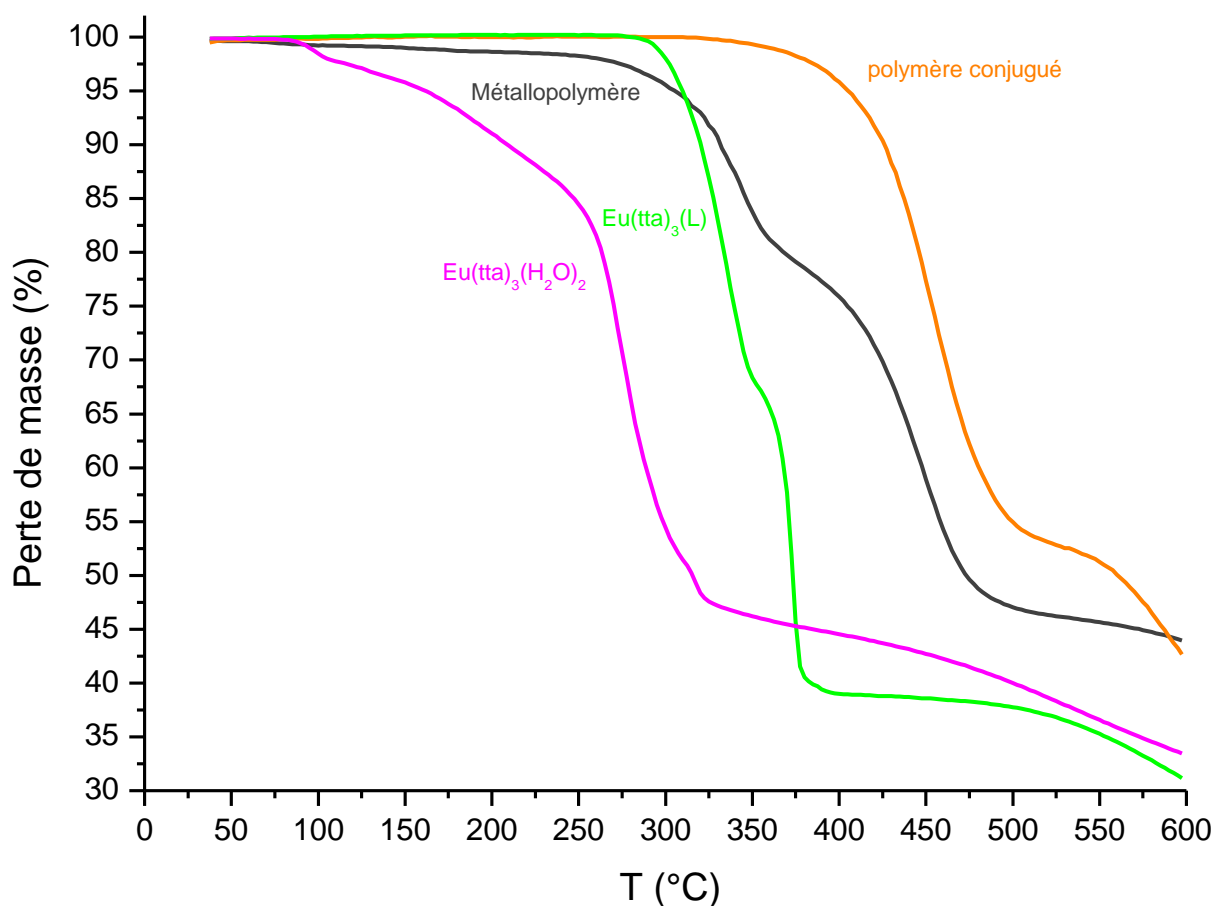


Figure 68 : Comparatif des courbes ATG des deux complexes d'euprôm(III), du métallopolymère de la série 2 et de son polymère conjugué associé

La perte de masse enregistrée aux alentours de 100 °C sur la courbe du complexe $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ correspond à la perte de molécules d'eau situées dans la deuxième sphère de coordination du lanthanide. La deuxième perte de masse située vers 180 °C peut elle être attribuée à la perte des molécules d'eau directement liées au métal. La perte de masse enregistrée à 320 °C qui est beaucoup plus conséquente correspond à la perte de deux ligands tta. Pour le complexe $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{L})]$, la perte de masse enregistrée vers 350 °C peut également être attribuée à la perte de deux ligands tta. Sur la courbe du métallopolymère, il est possible de noter deux pertes de masse significatives : une première aux alentours de 350 °C qui est analogue à celle observée pour le complexe $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{L})]$ et une deuxième à plus haute température qui intervient dans le polymère conjugué seul et qui est liée au début de la rupture des chaînes alkyles des motifs fluorènes.

Les courbes ATG des deux complexes métalliques, du métallopolymère de la série 3 et du polymère qui lui est associé, sont présentées à la Figure 69.

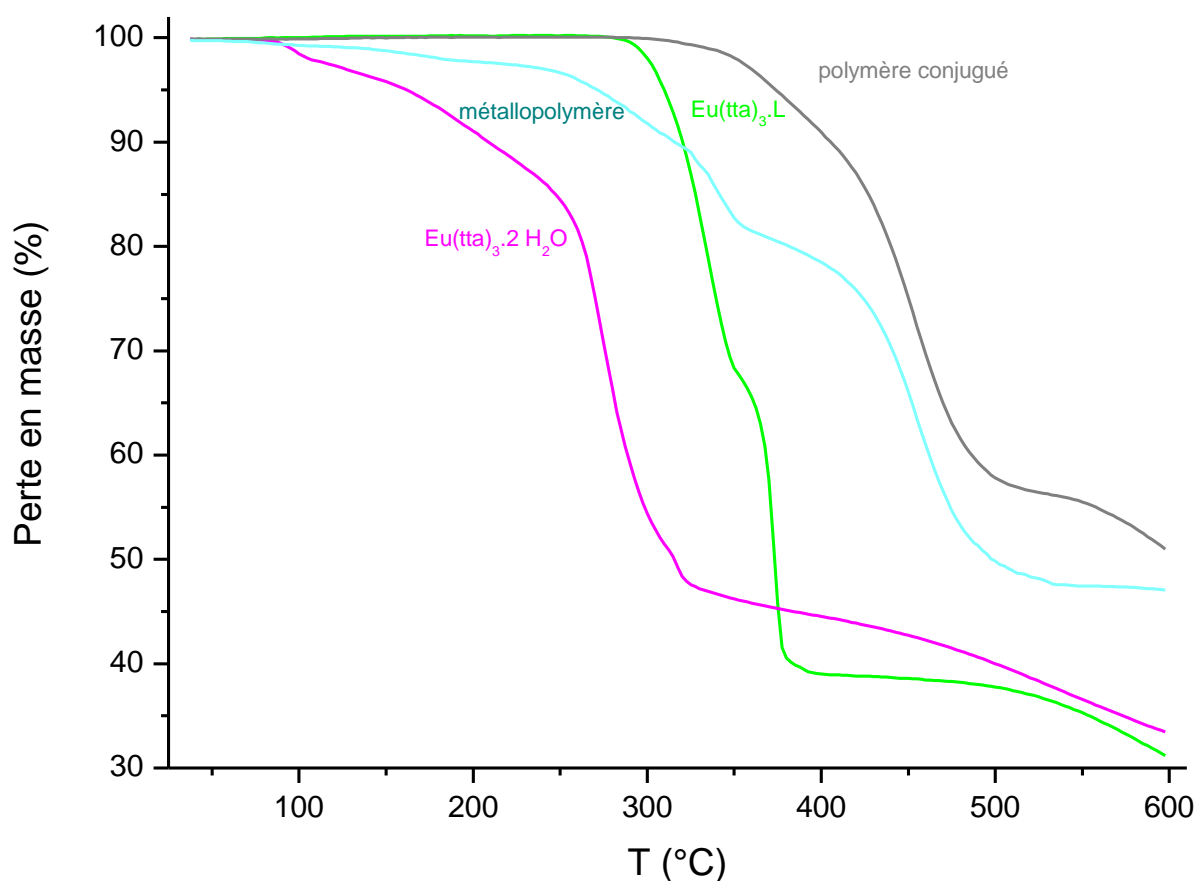


Figure 69 : Comparatif des courbes ATG des deux complexes d'euprémium(III), du métallopolymerc de la srie 3 et de son polymère conjugué associé

Comme pour le métallopolymerc précédent, la courbe ATG enregistrée pour le métallopolymerc de la srie 3 montre deux pertes de masses bien distinctes, une première intervenant vers 350 °C, correspondant à la perte de deux ligands β -dicétonates et une deuxième plus haute en température qui correspond comme dans le polymère conjugué à la dégradation des chaînes alkyles greffées sur les motifs aromatiques.

VI. Conclusion

Les synthèses de trois séries de polymères conjugués ont été réalisées avec succès avec des rendements élevés, atteignant 89% pour les meilleurs.

Les analyses élémentaires et la spectroscopie de RMN ont permis de confirmer que le taux de carbazole (fonctionnalisé ou non) souhaité avait bien été introduit dans la chaîne conjuguée des polymères. Les caractérisations par chromatographie d'exclusion stérique montrent que les composés synthétisés ont des indices de polydispersité assez faibles compris entre 1,1 et 2,7. Les polymères sont constitués de macromolécules de taille homogène.

Les polymères obtenus présentent également une grande stabilité thermique puisque les températures de décomposition sont toutes comprises entre 356 et 420°C. Les analyses DSC montrent que les polymères comportant des taux élevés de carbazoles ($\geq 50\%$) ont des températures de transition vitreuse bien plus élevées que les autres. Elles révèlent également que seul le polyfluorène présente une température de transition cristal-liquide.

Les synthèses de deux métallopolymères ont également été effectuées. Cette dernière s'est déroulée en deux étapes, la synthèse du polymère conjugué, suivie de la coordination du groupement $\text{Eu}(\text{tta})_3$. Le milieu très basique de la réaction de Suzuki a empêché l'obtention de ce type de composé en une seule étape.

Les analyses par chromatographie stérique confirment l'obtention des métallopolymères puisque les masses molaires en nombre de ces derniers sont plus élevées que celles des polymères conjugués ayant servi à leur synthèse, prouvant qu'un groupement a bien été coordonné.

Les analyses ATG confirment également que les métallopolymères ont bien été obtenus puisque les diagrammes enregistrés montrent deux pertes de masse bien distinctes : une première liée aux ligands β -dicétonates du groupement $\text{Eu}(\text{tta})_3$ et une deuxième à une température plus élevée, correspondant à la rupture des chaînes alkyles greffées sur les motifs aromatiques de la chaîne conjuguée. La présence des groupements $\text{Eu}(\text{tta})_3$ dans les métallopolymères entraîne des températures de décomposition et de transition vitreuse plus faibles que celles des polymères conjugués auxquels ils sont associés.

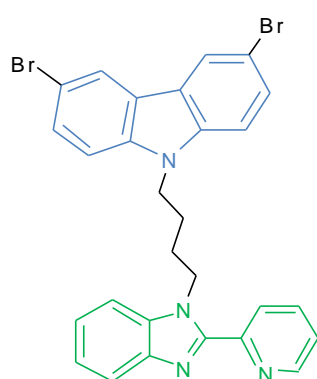
La synthèse des polymères et des métallopolymères, de composition définie et de bonne stabilité thermique, étant bien maîtrisée, nous avons pu poursuivre leur étude par l'analyse de leurs propriétés photophysiques.

Chapitre III :

Etudes de photoluminescence

I. Les composés moléculaires

Dans le but de déterminer les propriétés photophysiques des précurseurs servant à l'obtention des polymères, les composés moléculaires présentés dans ce travail ont tous été étudiés en solution dans du dichlorométhane. Les spectres d'absorption et d'excitation ont été enregistrés à partir d'une solution de concentration $C_1 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et les spectres d'émission à partir d'une solution de concentration $C_2 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Une concentration moins élevée a été utilisée pour les spectres d'absorption afin de ne pas saturer le spectromètre. Pour faciliter les comparaisons, les spectres présentés ici ont tous été normalisés.



I.1 Le 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole : (L)

Le spectre d'absorption (Figure 70) de ce composé présente principalement deux bandes dans l'UV avec des maxima situés à 275 et 305 nm et deux épaulements à 345 et 362 nm correspondant aux coefficients d'absorption molaires 46700, 42200, 4580 et 4390 $\text{L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, respectivement. Le maximum à 275 nm et les deux épaulements à 345 et 362 nm ont pu être attribués au motif carbazole (en bleu), tandis que la large bande avec un maximum à 305 nm est due aux groupements benzimidazole-pyridine (en vert) (Figure 71). Son spectre d'excitation est composé d'une bande dans l'UV avec un maximum à 315 nm et deux épaulements à 260 et 300 nm. La bande d'émission de ce composé va de l'UV vers le visible de 330 à 500 nm et comporte deux maxima à 355 et 370 nm.

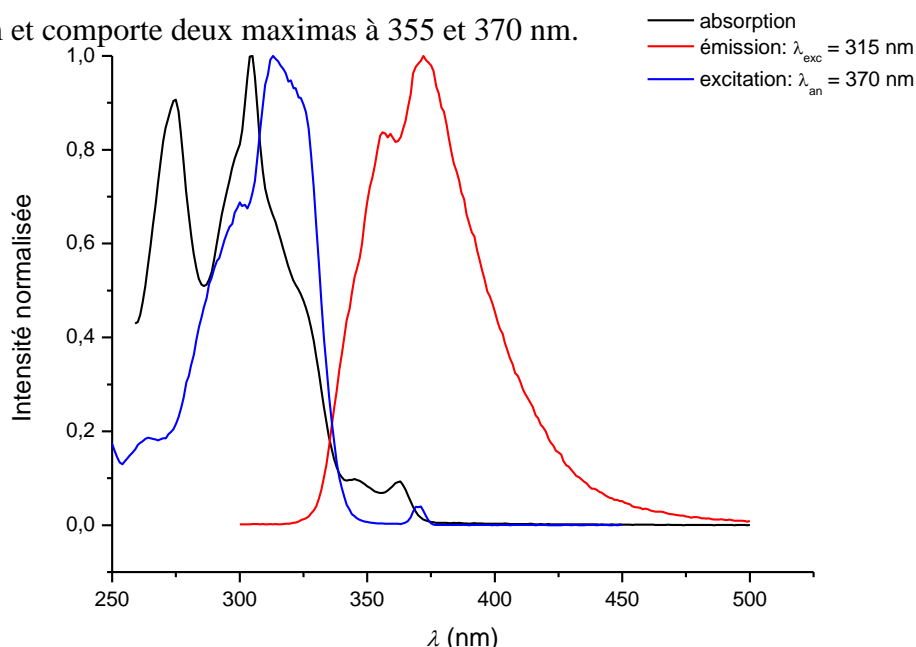


Figure 70 : Spectres d'absorption, d'excitation et d'émission du ligand L en solution dans du CHCl_2 ($C_1 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en absorption et $C_2 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en excitation et en émission)

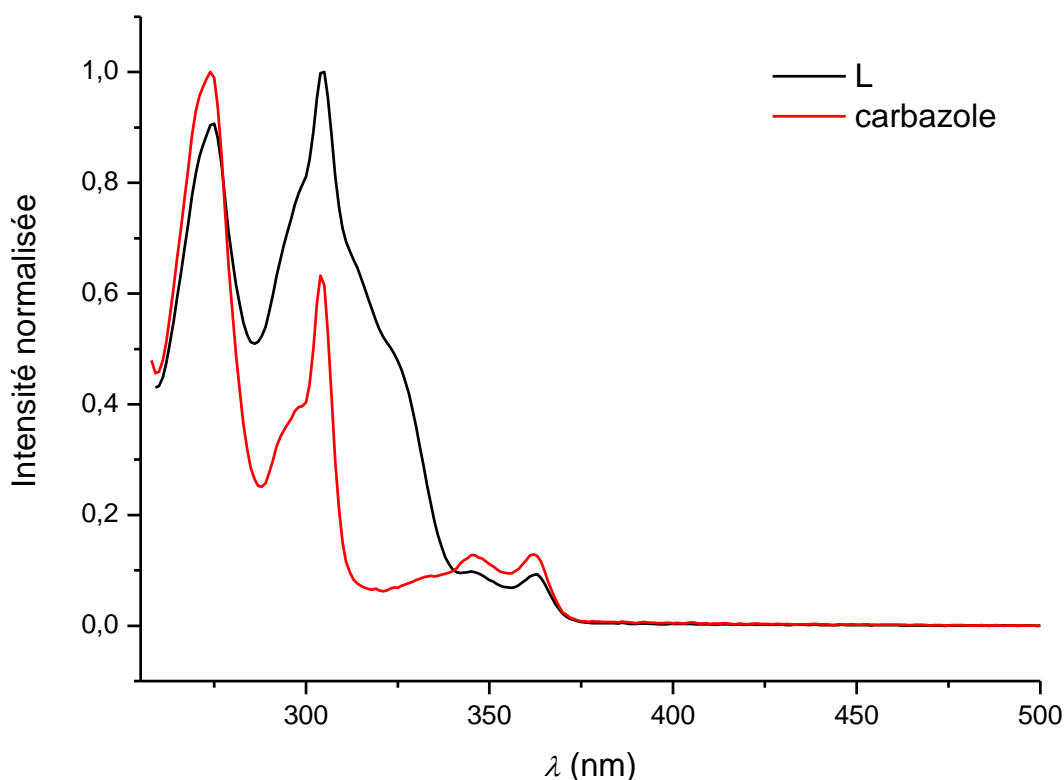
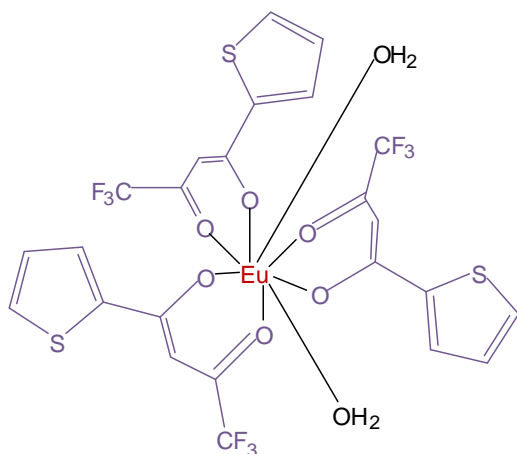


Figure 71 : Spectres d'absorption du carbazole et du ligand L en solution dans du CHCl_3 de concentration $C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

I.2 Le tris(2-thenoyltrifluoroacétonato)bis aquo europium(III) : $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$



Le spectre d'absorption (Figure 72) de ce complexe présente une bande d'absorption allant du proche visible (390 nm) vers l'UV. Elle comporte deux maxima à 275 et 340 nm avec des coefficients d'absorption molaire de 15020 et 30460 $\text{L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ respectivement. Les spectres d'excitation et d'absorption de ce composé ont une structuration identique, indiquant que l'état d'énergie qui absorbe le plus va également permettre la meilleure sensibilisation de

l'euporium. Le spectre d'émission enregistré en excitant à 340 nm présente les bandes d'émission caractéristiques de l'euporium(III). Ces dernières sont liées à un couplage spin-orbite. Elles peuvent être attribuées comme suit : la bande à 530 nm correspond à la transition de l'état $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$, la bande à 578 nm à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, la bande à 593 nm à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, la bande à 612 nm qui est la plus intense correspond à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, la bande à 650 nm à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ et la bande à 702 nm à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$.

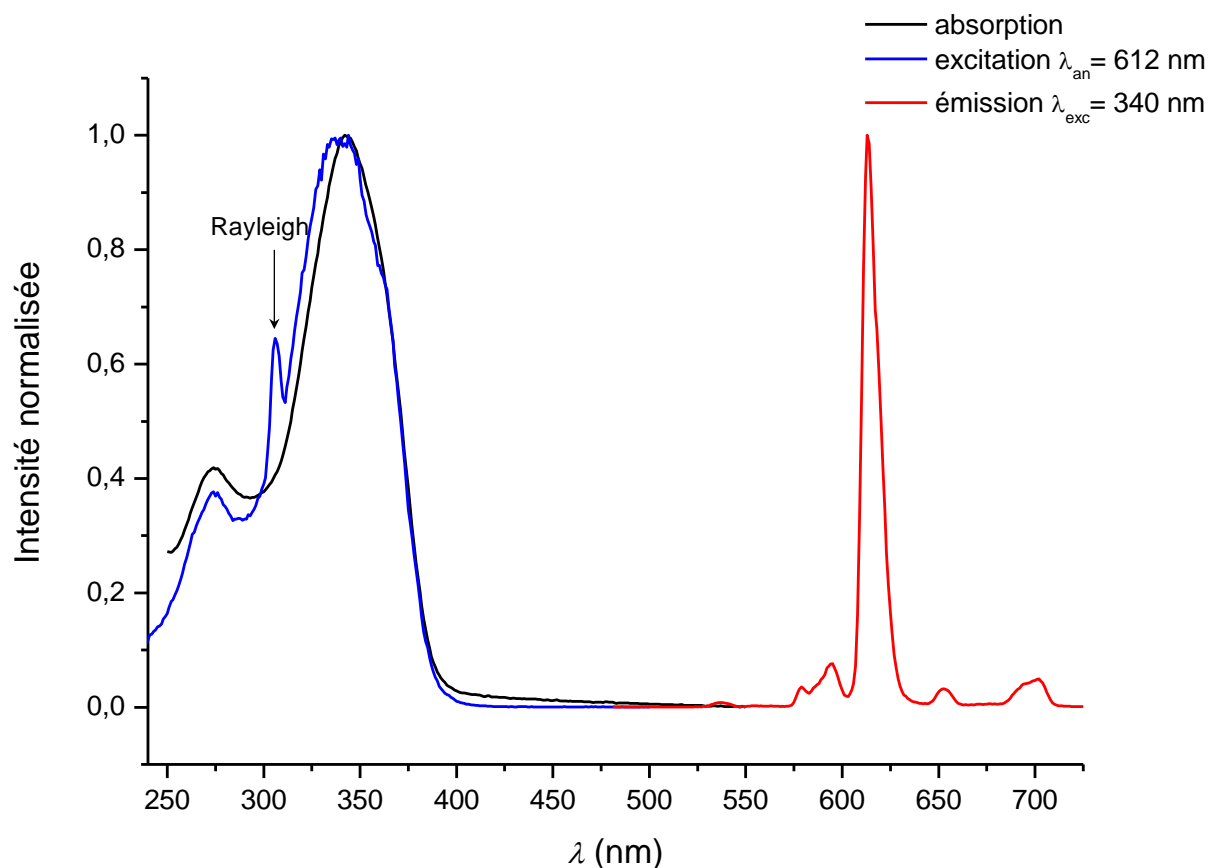
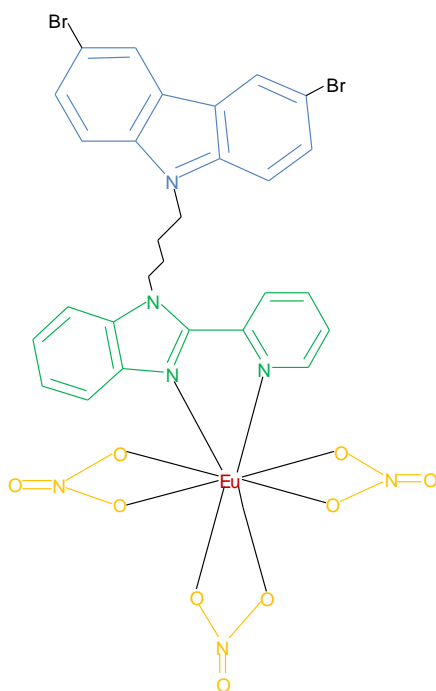


Figure 72 : Spectres d'émission, d'absorption et d'excitation de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ en solution dans du CHCl_3 ($C_1 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en absorption et $C_2 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en excitation et en émission)

I.3 Le tris(nitrato) {3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole} europium(III)



Le spectre d'absorption (Figure 73) de ce composé est semblable à celui décrit pour le ligand L. Le spectre d'excitation enregistré en analysant à 612 nm est constitué d'une bande qui va du visible (415 nm) vers l'UV (220 nm) et présente trois maxima à 260, 286 et 340 nm. Le spectre d'émission est constitué de deux parties distinctes. La première correspond à une bande large qui démarre dans l'UV et se poursuit dans le proche visible avec un maximum à 382 nm. Elle est due à la fluorescence du ligand organique. Cette bande d'émission est décalée vers le rouge en comparaison à celle enregistrée pour le ligand libre, ce qui s'explique par le fait que les niveaux d'énergie du ligand sont plus

bas, étant stabilisés par la formation du complexe. La deuxième bande d'émission est caractéristique de l'euprium(III) avec la bande la plus intense à 612 nm. Les intensités relatives des bandes d'émission de l'euprium sont différentes de celles enregistrées pour le complexe $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Les bandes à 578, 593 et 702 nm sont plus intenses, révélant une symétrie locale de l'ion Eu^{3+} plus importante pour ce composé que pour $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Le spectre d'émission montre que le ligand L transfère sur le lanthanide puisque l'émission de l'euprium est visible. Mais le transfert n'est en revanche pas total comme l'indique la présence de la bande liée à la fluorescence de la molécule organique.

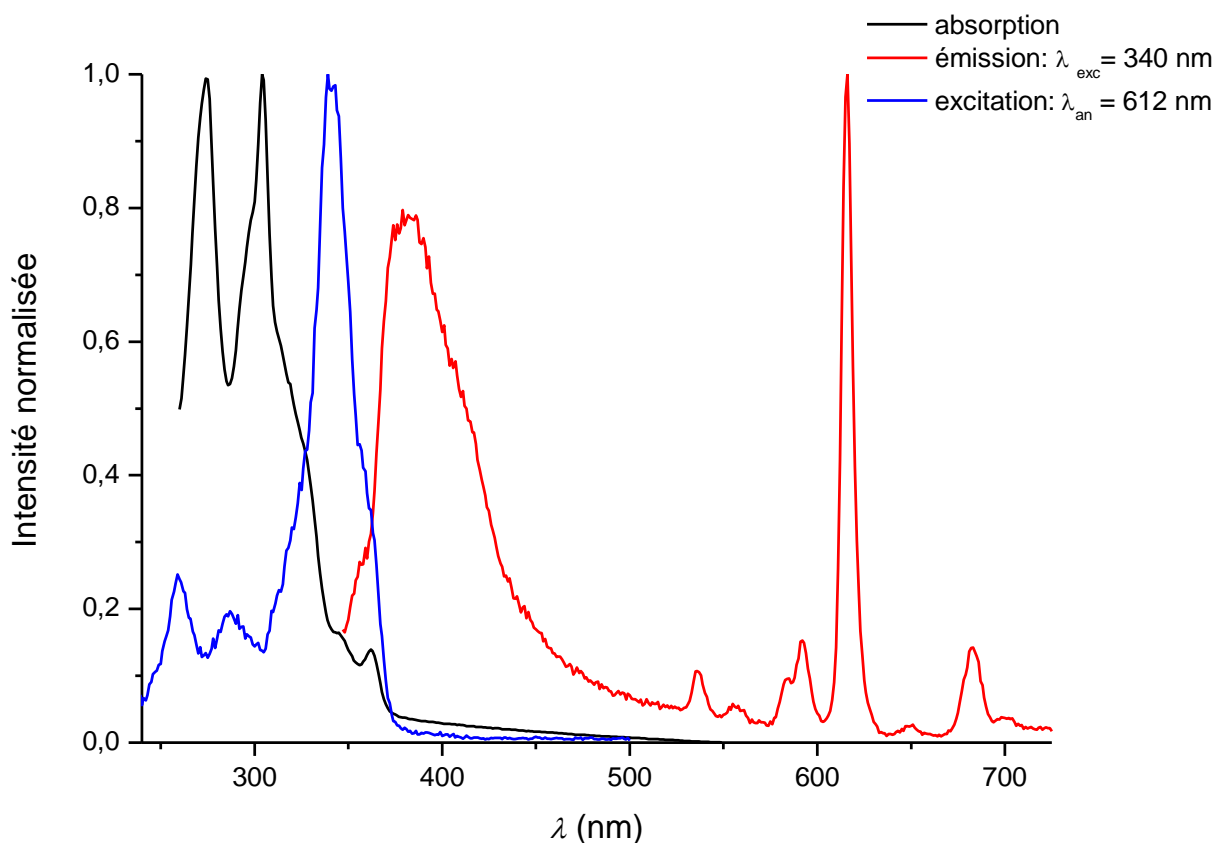
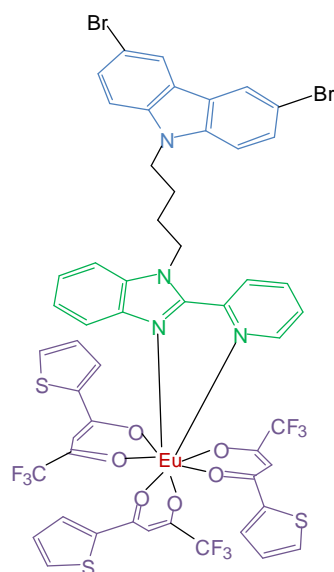


Figure 73 : Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du complexe $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}$ en solution dans du CHCl_2 ($C_1 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en absorption et $C_2 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en excitation et en émission)

I.4 Le tris(2-thenoyltrifluoroacétonato) {3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole} europium(III): $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{L}$



Le spectre d'absorption (Figure 74) de ce matériau est également constitué d'une bande d'absorption allant du proche visible au proche et moyen UV. Elle est constituée de trois maximas situés à 275, 305 et 325 nm correspondant respectivement aux coefficients d'extinction molaires : 62400, 69400 et 69600 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le premier d'entre eux à 275 nm est présent sur le spectre d'absorption du ligand L et du complexe $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ et peut donc être imputé à des transitions $\pi-\pi^*$ du ligand L et des β -dicétones. Le deuxième à 305 nm peut être attribué au ligand L tandis que le dernier à 325 nm est dû aux ligands tta. Le spectre d'excitation présente quatre maximas situés à 245, 272, 305 et 340 nm.

Le spectre d'émission enregistré en excitant à 340 nm est semblable à celui du complexe $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ et caractéristique de l'euprimum(III). La fluorescence du ligand n'est pas visible car elle est très faible comparée à l'émission de l'euprimum et donc trop peu intense pour être observable.

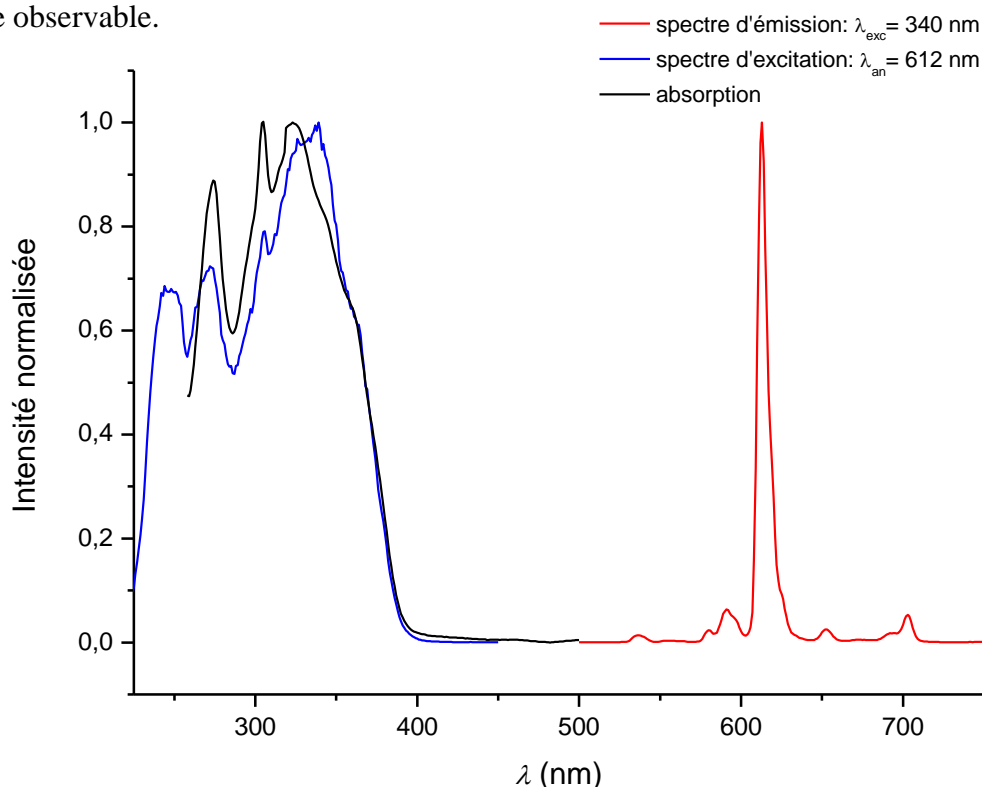


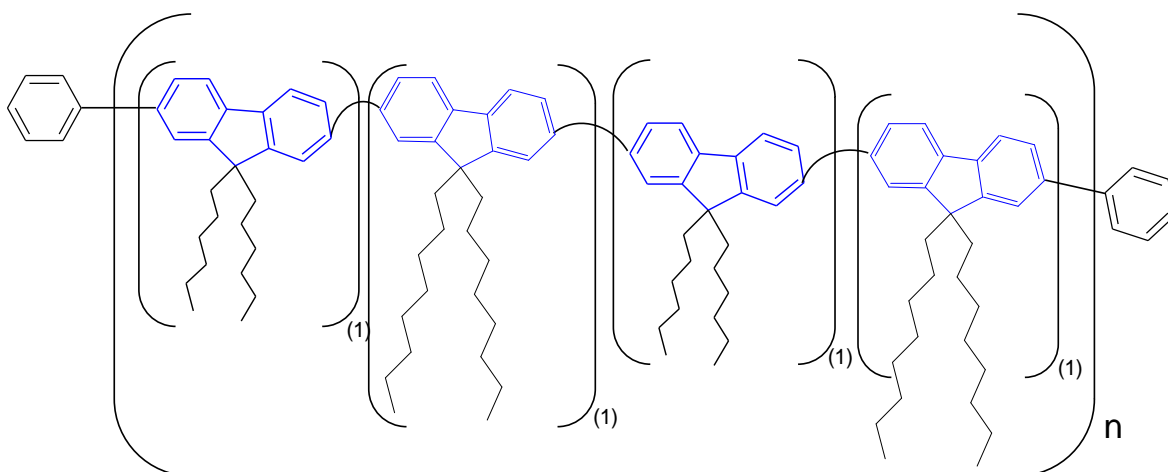
Figure 74 : Spectres d'émission, d'absorption et d'excitation du complexe $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{L}$ en solution dans du CHCl_3 ($C_1 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en absorption et $C_2 = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en excitation et en émission)

II. Les polymères conjugués :

Les composés présentés dans cette partie ont été caractérisés en solution et en film mince. Les spectres en solution ont tous été enregistrés à partir de solutions réalisées dans le dichlorométhane et de concentration de 100 $\mu\text{g/mL}$. Les spectres d'absorption et d'émission des polymères de la série 1 ont été enregistrés à partir de films de 60 nm d'épaisseur réalisés par spin coating sur des lames de quartz. Les spectres d'émission et d'absorption des séries 2 et 3 ont été enregistrés à partir de films d'environ 100 nm d'épaisseur déposés sur des lames de verre. Les solutions utilisées pour le spin coating ont toutes une concentration massique de 11 mg/mL pour se trouver dans des conditions de dépôt analogues à celles employées pour les dispositifs. Pour ces composés, les spectres d'excitation ne sont pas présentés car leur allure ne diffère pas de celle de leurs spectres d'absorption.

II.1 Les homopolymères

II.1.1 Le polyfluorène



En solution, le spectre d'absorption (Figure 75) de ce polymère présente une large bande allant du visible (435 nm) au proche et moyen UV avec un maximum à 386 nm. Cette bande est caractéristique de fortes transitions $\pi-\pi^*$. Elle est large, non-structurée et liée à une forte conjugaison le long de la chaîne du polymère.

Son spectre d'émission est constitué d'une bande d'émission structurée dans le bleu. Cette dernière présente deux maxima à 422 et 441 nm et un épaulement à 472 nm. Sa largeur à mi-hauteur est de 1100 cm^{-1} . Le maximum le plus intense à 422 nm peut être attribué à la transition (0-0) de l'état vibrationnel V_0 de l'état excité singulet S_1 vers l'état vibrationnel V_0 de l'état fondamental S_0 . Les deux autres maxima à 441 et 472 nm sont dus aux transitions

(0-1) et (0-2). Les spectres d'absorption et d'émission enregistrés ici sont caractéristiques de la phase α d'un polyfluorène [¹³³, ¹³⁴].

En phase solide, les propriétés d'absorption et d'émission sont conservées puisque les structurations de chacun des spectres sont identiques à celles obtenues en solution. Des spectres d'émission ont été enregistrés sur film mince après deux températures de recuit différentes. La température de transition vitreuse du polyfluorène étant de 69 °C, il a été choisi une température proche de celle-ci (80°C) et une nettement supérieure (200°C), afin d'observer si ce paramètre influait sur les propriétés d'émission du composé. Il est important de noter que quelle que soit la température de recuit du film, les propriétés d'émission du polymère sont demeurées inchangées. Ces résultats montrent qu'à haute température, il n'y a pas ou peu de formation d'agrégats inter ou intra-chaînes, même à une température bien plus élevée que celle de transition vitreuse du polymère. La formation de ce type d'agrégats, qui a été souvent remarquée chez les polyfluorènes, est responsable d'un déplacement vers le rouge de leur bande d'émission et de l'apparition d'une bande d'émission supplémentaire dans le vert, phénomènes fortement nuisibles aux propriétés d'émission et aux performances du composé (changement de la couleur d'émission du matériau et forte diminution des rendements quantiques de photoluminescence).

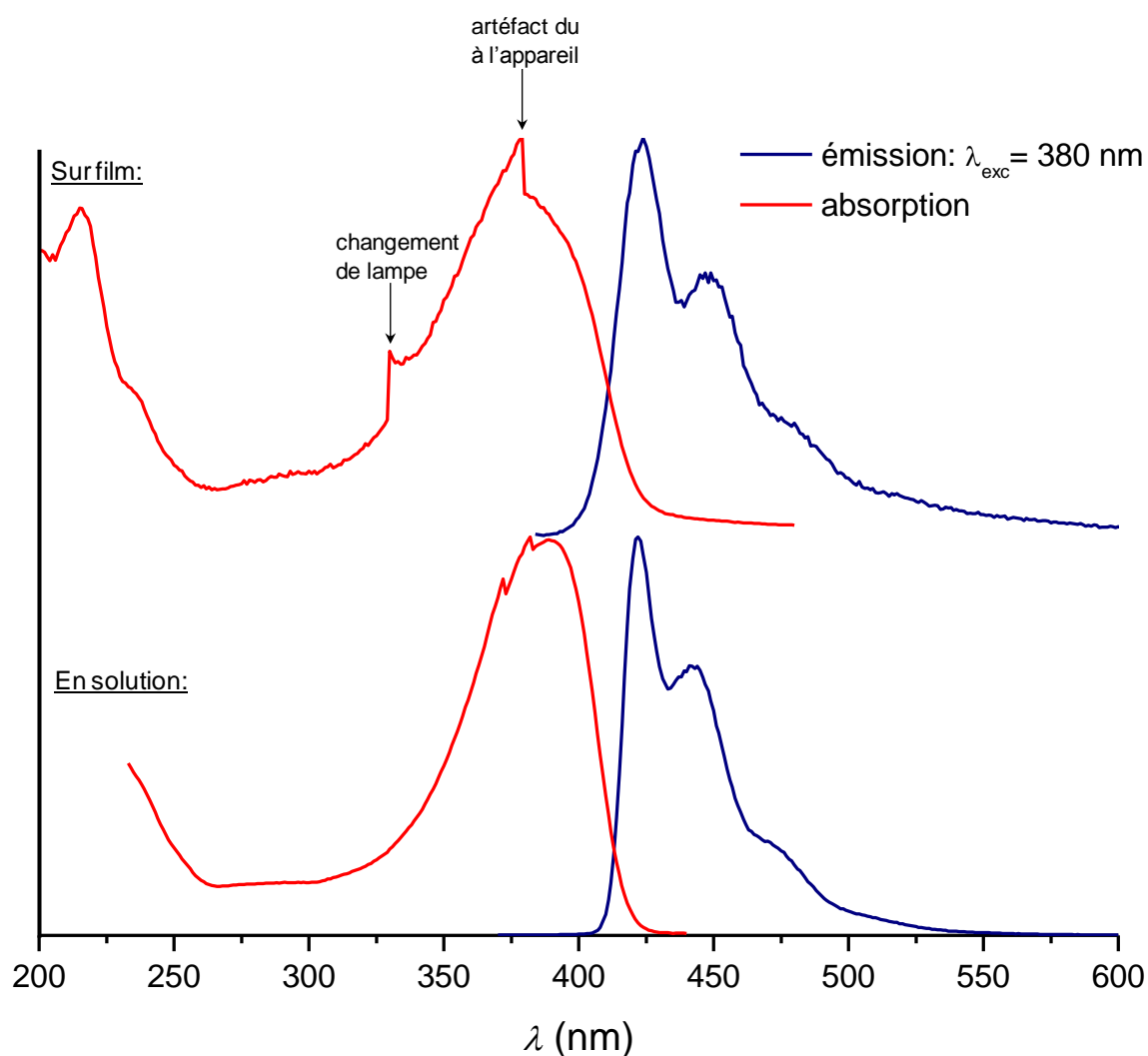
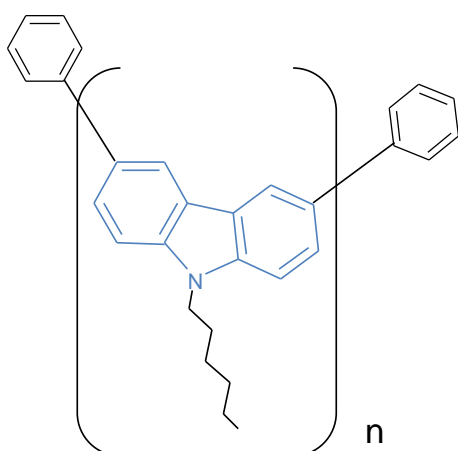


Figure 75 : Spectres d'absorption et d'émission du polyfluorène en solution dans du CHCl_2 (100 $\mu\text{g/mL}$) et sur film mince réalisé par spin coating à partir d'une solution de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (11 mg/mL)

II.1.2 Le polycarbazole



La bande d'absorption du polycarbazole (Figure 76) est située à plus hautes longueurs d'onde que celle du polyfluorène. Ce déplacement dans l'UV témoigne d'une longueur de conjugaison moins élevée pour ce polymère. En effet, le fait que le couplage se fasse en position 3 et 6 sur le groupement carbazole et non en position 2 et 7 comme sur le motif fluorène diminue la conjugaison au sein du motif et donc le long de la chaîne polymère. En solution de concentration égale à

100 $\mu\text{g/mL}$, la bande d'absorption de ce composé est constituée de trois maxima situés respectivement à 255, 275 et 310 nm. A une concentration faible (1 $\mu\text{g/mL}$), où il est possible de considérer les interactions entre macromolécules comme négligeables, la structuration de cette bande change. L'intensité du maximum à 310 nm diminue et les deux maxima à 255 et 275 nm sont regroupés sous une seule bande plus large avec un maximum à 267 nm. Ce changement de structuration peut être dû à la présence d'interactions inter ou intra-chaîne au sein du polymère à partir d'une certaine concentration.

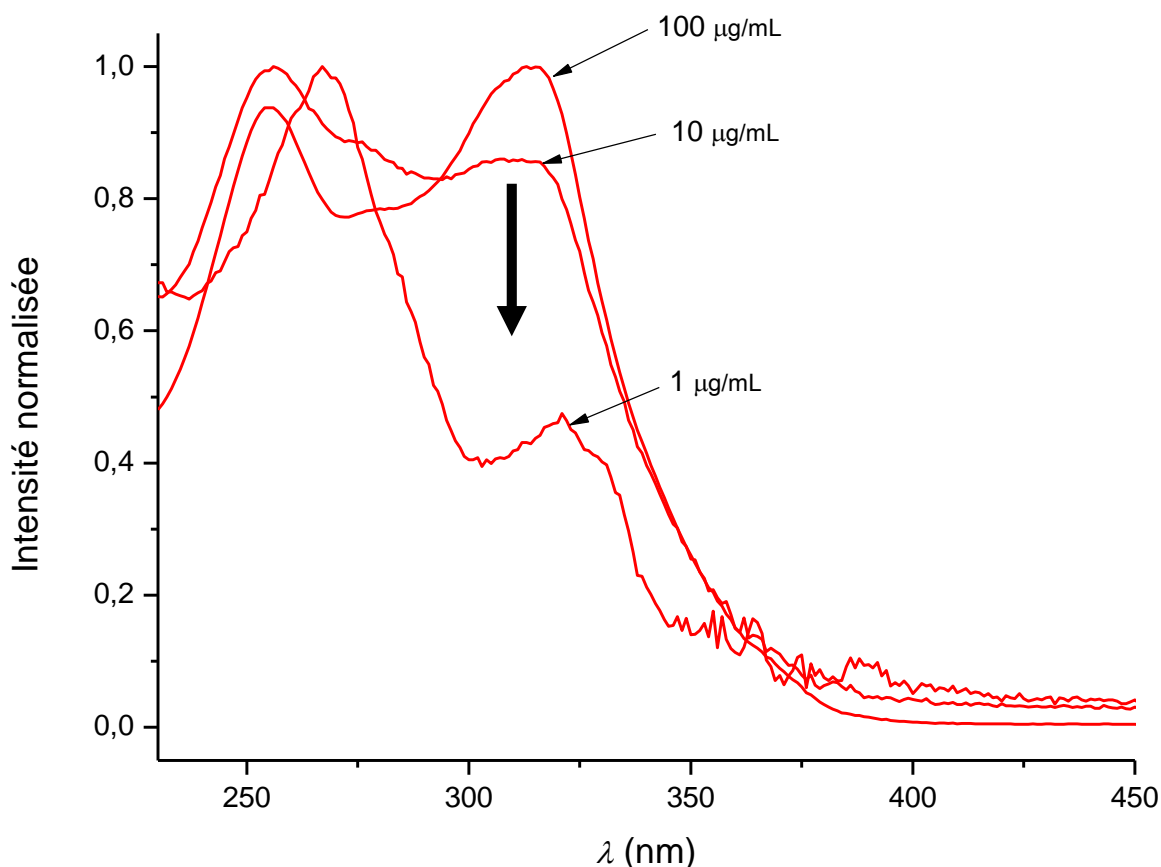


Figure 76 : Spectres d'absorption en solution du polycarbazole à différentes concentrations

Le spectre d'émission en solution de ce polymère enregistré en excitant à 255 et 310 nm (Figure 77) présente une bande dans le bleu assez large et asymétrique allant de 375 à 625 nm avec un maximum à 425 nm. Sa largeur à mi-hauteur est de 2726 cm^{-1} . Le spectre d'émission enregistré présente une allure semblable à celle répertoriée dans la littérature pour des poly(3,6-carbazoles). L'allure du spectre obtenu est la même quelle que soit la longueur d'onde d'analyse, ce qui indique que la fluorescence de ce composé provient du même état excité. En phase solide, la bande d'émission de ce composé est beaucoup plus large et sa

structuration diffère également quelque peu, ce qui peut être dû à la formation d'agrégats inter ou intra-chaînes.

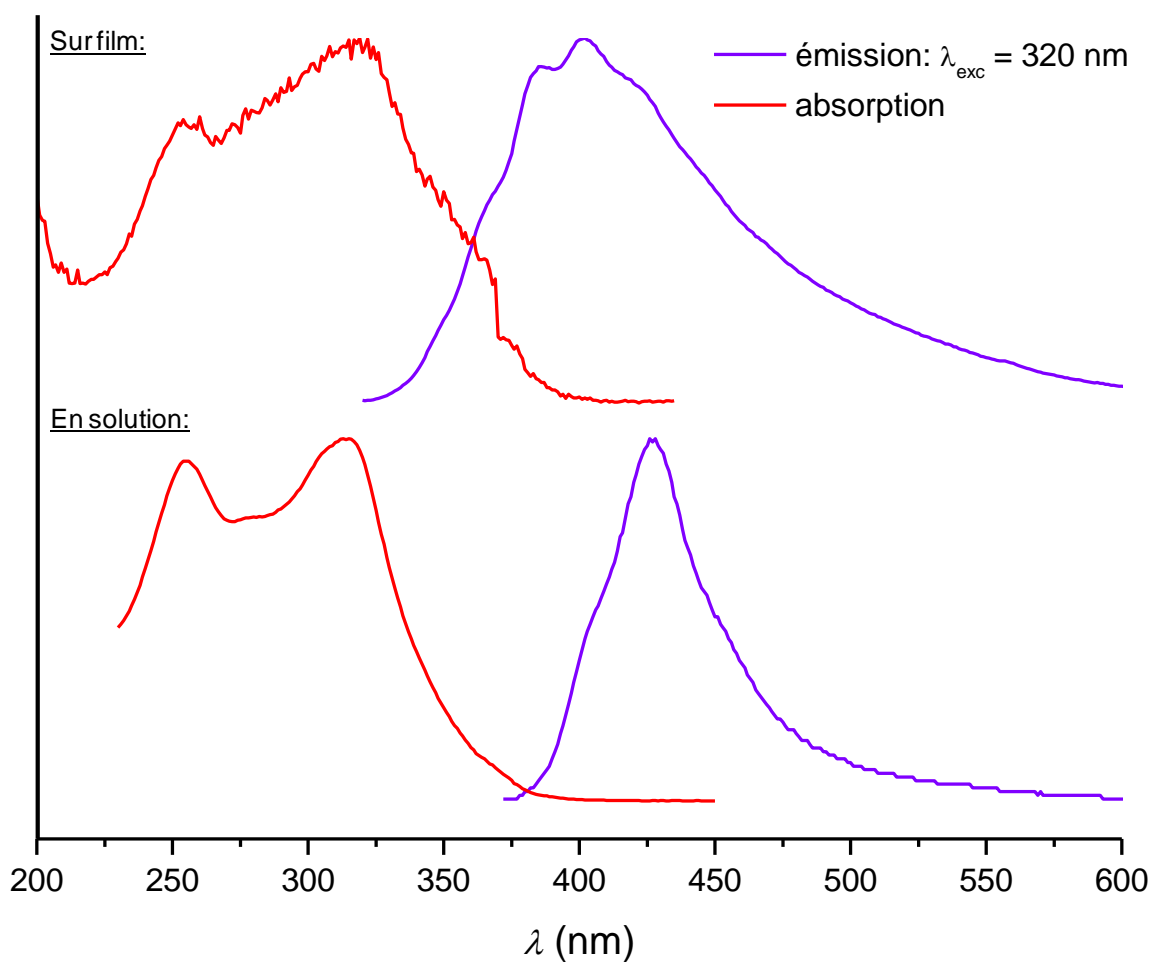
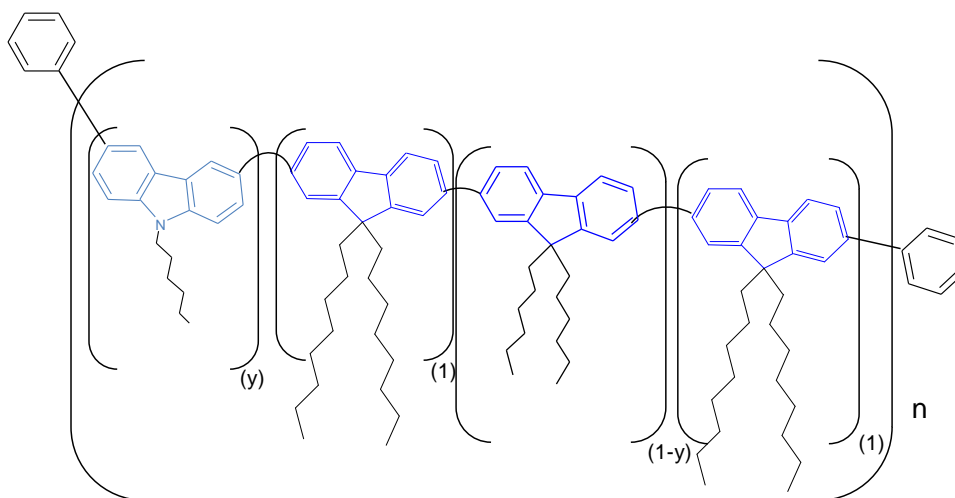


Figure 77 : Spectre d'absorption et d'émission du polycarbazole en solution dans du CHCl_2 (100 $\mu\text{g/mL}$) et sur film mince réalisé par spin coating à partir d'une solution de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (11 mg/mL)

II.2 Les copolymères fluorènes-carbazoles : série 1



Les spectres d'absorption et d'émission en solution des deux copolymères synthétisés contenant 20 et 50% de carbazole sont présentés sur la Figure 78 et comparés à ceux du polyfluorène et du polycarbazole. Le spectre d'absorption du copolymère à 20% de carbazole présente une bande large débutant dans le visible (430 nm) avec un maximum à 378 nm et un épaulement à 310 nm. Le maximum de cette bande est légèrement décalé vers le bleu en comparaison avec celui du polyfluorène (386 nm), indiquant que l'introduction du carbazole provoque une diminution de la conjugaison le long de la chaîne du polymère. L'épaulement à 310 nm a pu être attribué à des transitions π - π^* impliquant uniquement le motif carbazole, car ce dernier est présent sur le spectre d'absorption du polycarbazole et absent du spectre du polyfluorène. Il est d'ailleurs encore plus marqué sur le spectre d'absorption du copolymère contenant 50% de carbazole. Le déplacement de la bande d'absorption dans l'UV pour ce composé est également notable, le maximum de la bande se trouve à 350 nm. Il est dû à une interruption de la conjugaison créée par l'enchaînement de motifs fluorène et donc à une modification de la nature de la chaîne conjuguée puisqu'il y a ici une alternance parfaite de groupements fluorène et carbazole.

Il est possible de noter également l'influence de l'introduction de motifs carbazoles sur les propriétés d'émission des polymères. Pour le copolymère à 20% de carbazole, la structuration de la bande d'émission demeure similaire à celle du polyfluorène, montrant que l'émission mesurée est toujours principalement due à la succession de motifs fluorène. La bande d'émission est très légèrement décalée dans l'UV avec un premier maximum à 419 nm contre 422 nm pour le polyfluorène. Pour le copolymère à 50%, le premier maximum se situe à 401 nm. La structuration de la bande est légèrement différente de celle du polyfluorène, la différence d'intensité relative entre les deux premiers maxima est moins importante que pour

les deux premiers composés mentionnés. Les différences dans l'allure de la bande d'émission du copolymère sont liées à un changement dans la conjugaison des chaînes et par conséquent à une modification de l'état excité permettant la fluorescence. Comme pour le polycarbazole, les spectres d'absorption et d'émission de ces composés ont été enregistrés à différentes concentrations. Ces spectres sont semblables quelles que soient les conditions choisies, ce qui confirme que pour ces trois composés, il n'y a pas d'interactions inter-chaînes. Un analogue du copolymère à 20% a été synthétisé dans lequel les terminaisons de chaîne ne sont pas assurées par des groupements phényles comme pour tous les autres polymères étudiés. Les spectres d'absorption et d'émission ont montré que les groupements phényle en bout de chaîne n'ont aucune incidence sur la conjugaison de celle-ci.

Les rendements quantiques de photoluminescence en solution et sur film de cette première série de matériaux sont reportés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Rendements quantiques \pm 10% de photoluminescence en solution et sur films minces pour les polymères de la série 1.

Taux de carbazole (y)	ϕ (CH₂Cl₂)	ϕ (film)	ϕ (film) Dopé à 5% dans du PMMA
0	100	33	50
0,2	100	51	53
0,2 (sans réaction de terminaison)	83	37	
0,5	83	13	20
1	6	8	

Les rendements mesurés en solution sont quantitatifs pour le polyfluorène et pour le copolymère à 20% de carbazole. Peu de dérivés du polyfluorène sont reportés dans la littérature avec des valeurs aussi élevées. Les valeurs sur films minces montrent que ces polymères sont également de bons fluorophores en phase solide. Le fait que les rendements de photoluminescence mesurés soient également élevés sur film tend à prouver qu'il n'y a peu de quenching lors du passage en phase solide. Les phénomènes d'agrégation ou la formation d'excimères fortement nuisibles aux propriétés d'émission de ce type de composés sont pourtant souvent constatés. Les résultats présentés ici corroborent ceux obtenus en phase solide et en solution; il n'y a pas ou peu d'interactions inter ou intra-chaîne au sein de ces matériaux. Les valeurs plus faibles obtenues pour le copolymère à 50% en carbazole et le

polycarbazole s'expliquent par la diminution importante ou l'absence de motifs fluorènes au sein de la chaîne conjuguée. Les valeurs des rendements mesurées pour le copolymère à 20% pour lequel la réaction de terminaison n'a pas été faite sont plus faibles que pour son homologue comportant des groupements phényle en bout de chaîne. Des films ont été réalisés à partir du poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) dopé à 5% en masse par trois de nos polymères (le polyfluorène et les deux copolymères respectivement à 20 et 50% en taux de carbazole). Le PMMA a été choisi comme matrice non émissive. A une telle concentration, il est possible d'admettre que les chaînes du polymère sont isolées les unes des autres. Pour le copolymère à 50% de carbazole et le polyfluorène, les valeurs de rendement quantique de photoluminescence mesurées dans ces conditions sont bien supérieures à celles obtenues en film mince dans des conditions standards. Ce qui tendrait à prouver qu'il y a en phase solide des interactions entre les chaînes du polymère et des réarrangements, même si aucun changement n'est constaté dans l'allure de la bande d'émission des spectres enregistrés. Ces interactions provoquent une extinction d'une partie de la luminescence du polymère.

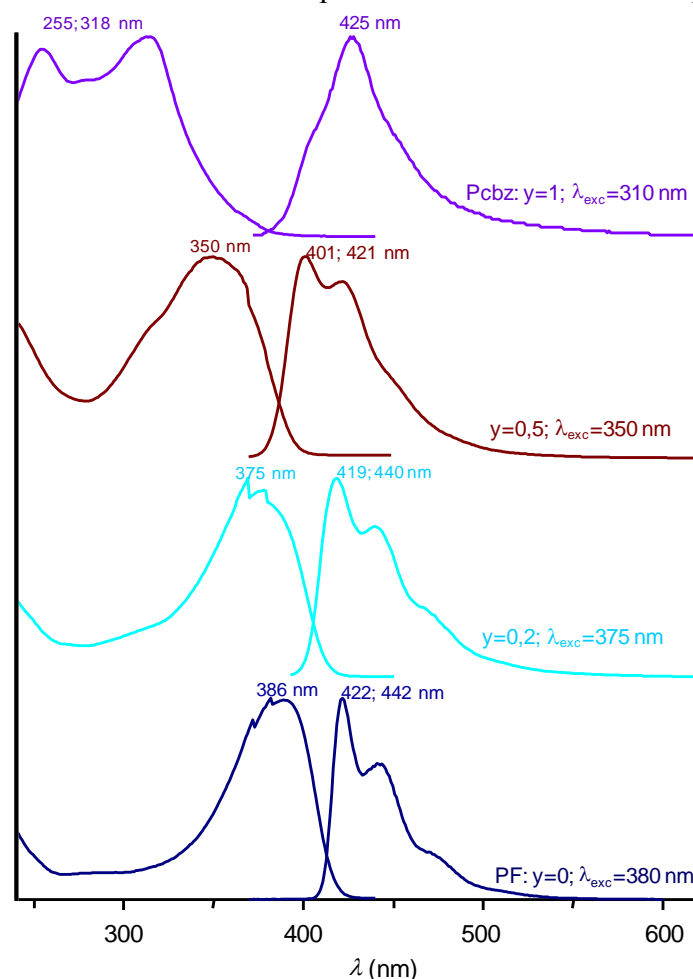


Figure 78 : Spectres d'absorption et d'émission en solution de polymères à base de groupements fluorène et/ou carbazole en solution dans du CHCl_3 (100 $\mu\text{g/mL}$)

Les spectres d'absorption et d'émission de cette série de polymères ont été également enregistrés sur films minces (Figure 79). Les spectres d'absorption sont quasiment identiques à ceux enregistrés en solution avec des maxima situés à 380, 375, 349 et 318 nm respectivement pour le polyfluorène, le copolymère à 20% de carbazole, celui à 50% et le polycarbazole. Les bandes d'absorption sont légèrement plus larges en phase solide qu'en solution, comme cela est généralement observé en raison des interactions plus fortes entre les molécules. Peu de modifications d'allure sont notables également sur les spectres d'émission, seul le polycarbazole a une bande d'émission qui diffère un peu de celle observée en solution. Comme pour le polyfluorène, les spectres d'émission des deux copolymères enregistrés après un recuit à 80 et à 200 °C sont identiques, confirmant que pour ces matériaux, il n'y a pas ou peu de formation d'agrégats inter-chaîne, même à haute température.

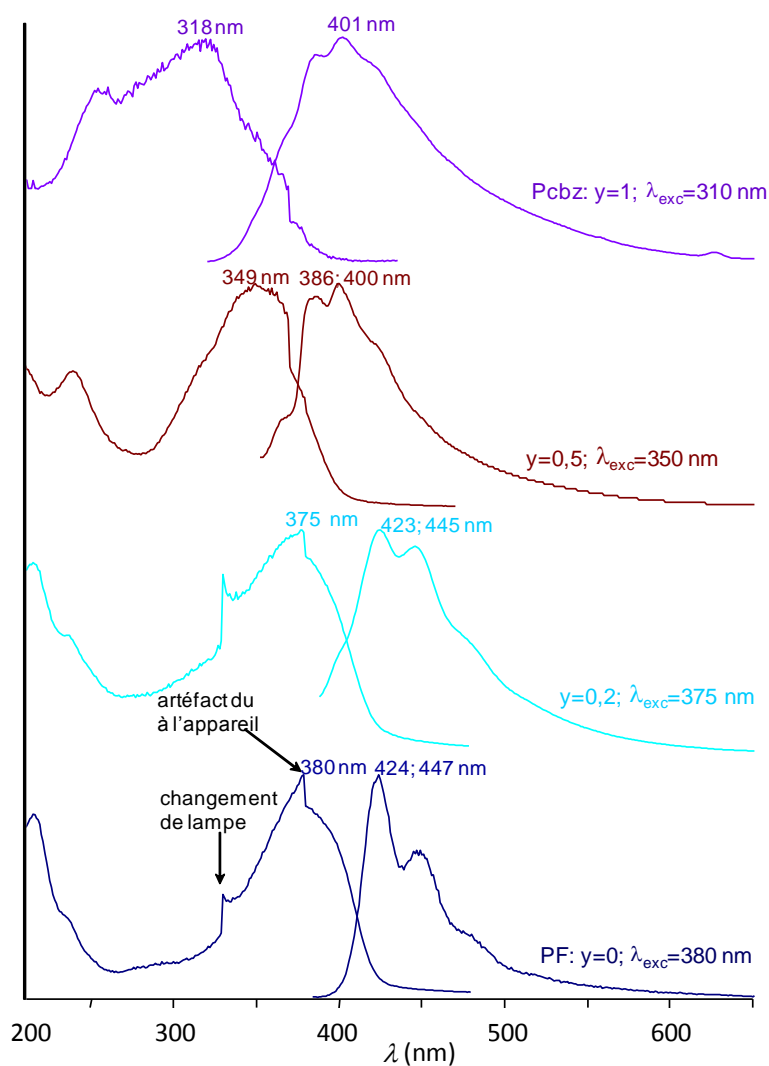
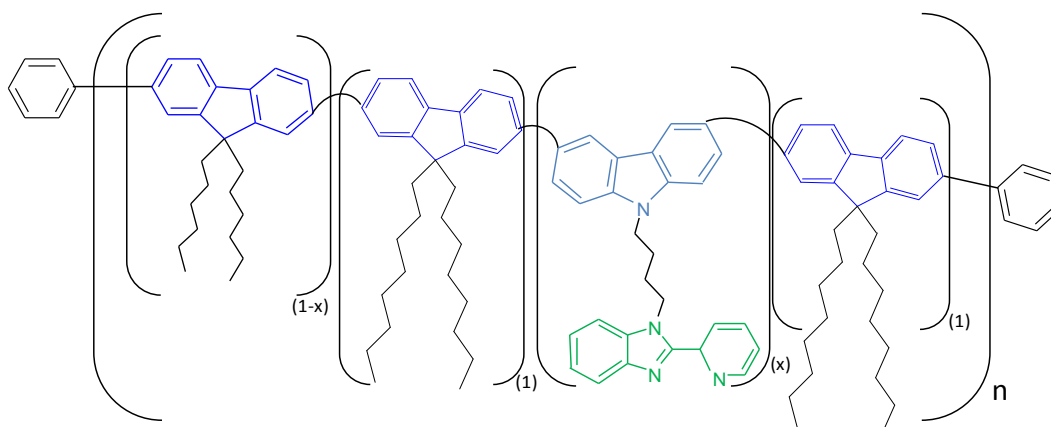


Figure 79: Spectres d'absorption et d'émission de polymères à base de groupements fluorène et/ou carbazole sur film minces réalisés par spin coating à partir d'une solution de C₆H₅Cl (11 mg/mL)

II.3 Les copolymères de groupements fluorènes et de motifs porteurs de groupements carbazole et imidazole : série 2



Les spectres d'absorption et d'émission de cette deuxième série de matériaux ont également été enregistrés en solution et sont reportés sur la Figure 80. La modification de la chaîne conjuguée des composés présentés ici est semblable à celle de la précédente série, avec l'introduction de taux variables de motifs carbazole dans le squelette du polymère. Les groupements pendants imidazoles représentés en vert ont été choisis pour leurs propriétés de conduction électronique mais devraient peu jouer sur les propriétés d'absorption et d'émission.

On remarque que pour les polymères ayant un taux de carbazole inférieur ou égal à 20%, la seule influence de l'introduction de ce groupement est un léger décalage des bandes d'absorption et d'émission des composés vers le bleu. En revanche, la structuration de ces bandes reste quasiment identique. Pour un taux supérieur à 20%, il est possible de noter des changements significatifs de l'allure des spectres enregistrés. Sur les spectres d'absorption, l'apparition d'un deuxième maximum à 310 nm lié aux transitions $\pi-\pi^*$ du groupement carbazole est de plus en plus marquée. Pour les spectres d'émission, l'intensité du deuxième maximum de la bande augmente avec le taux de carbazole et la position des différents maximaux est nettement décalée dans l'UV, indiquant une modification significative de l'état excité permettant la fluorescence accompagnée d'un changement de l'espèce émettrice.

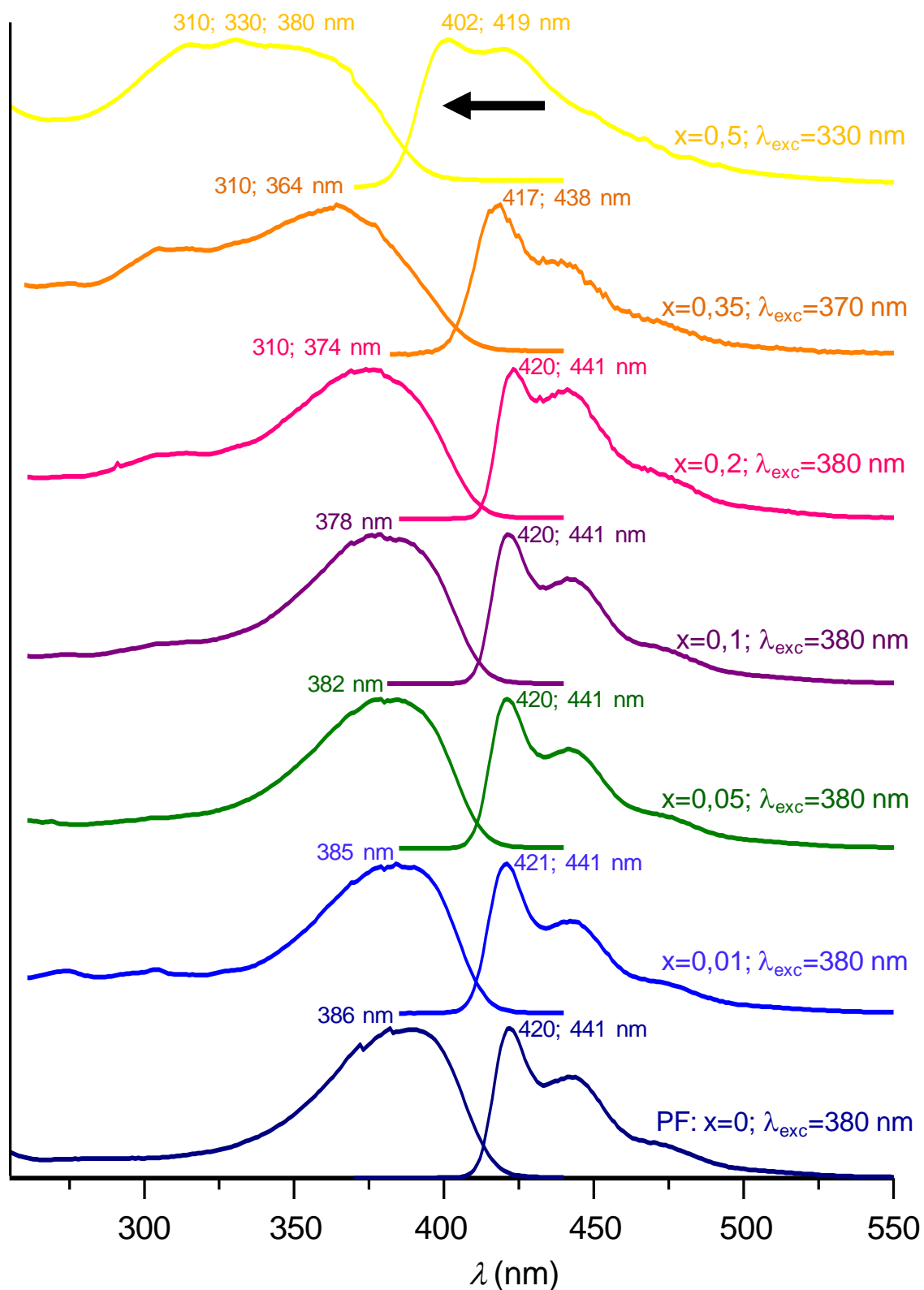


Figure 80 : Spectres d'émission et d'absorption de polymères de groupements fluorènes et de groupements carbazoles et benzimidazoles-pyridines en solution dans du CHCl_3 ($100 \mu\text{g/mL}$)

Les propriétés d'absorption et d'émission de ces composés sont conservées lors du passage en phase solide. Les spectres d'absorption et d'émission sur films minces sont reportés sur la Figure 81. Les bandes d'émission et d'absorption sont sensiblement plus larges et légèrement décalées vers le rouge, mais à l'exception du polymère contenant 50% de ligand, il n'est pas observé de changement majeur dans l'allure des spectres enregistrés.

Le copolymère à 50% de carbazole présente des spectres d'absorption et d'émission en phase solide qui se différencient de ceux des autres polymères de la même série. Si le spectre d'absorption conserve la même structuration sur film mince qu'en solution, il n'en va pas de même pour le spectre d'émission qui est semblable à celui du polycarbazole. Ceci indique que pour ce polymère, l'espèce émettrice n'est plus la même que pour les autres copolymères présentés ici. Contrairement aux autres composés, qui ont tous un enchaînement plus ou moins important de motifs fluorènes conjugués, responsable de l'émission enregistrée, le copolymère à 50% de carbazole a une chaîne conjuguée qui est, elle, constituée d'une alternance régulière de motif carbazole et fluorène. La conjugaison au sein de cette dernière est donc différente et le niveau excité singulet responsable de la fluorescence également. De plus, le changement de structuration de la bande d'émission lors du passage de la solution à la phase solide indique que comme pour le polycarbazole, il y a formation d'agrégats intra ou inter-chaîne en film mince, pour ce composé.

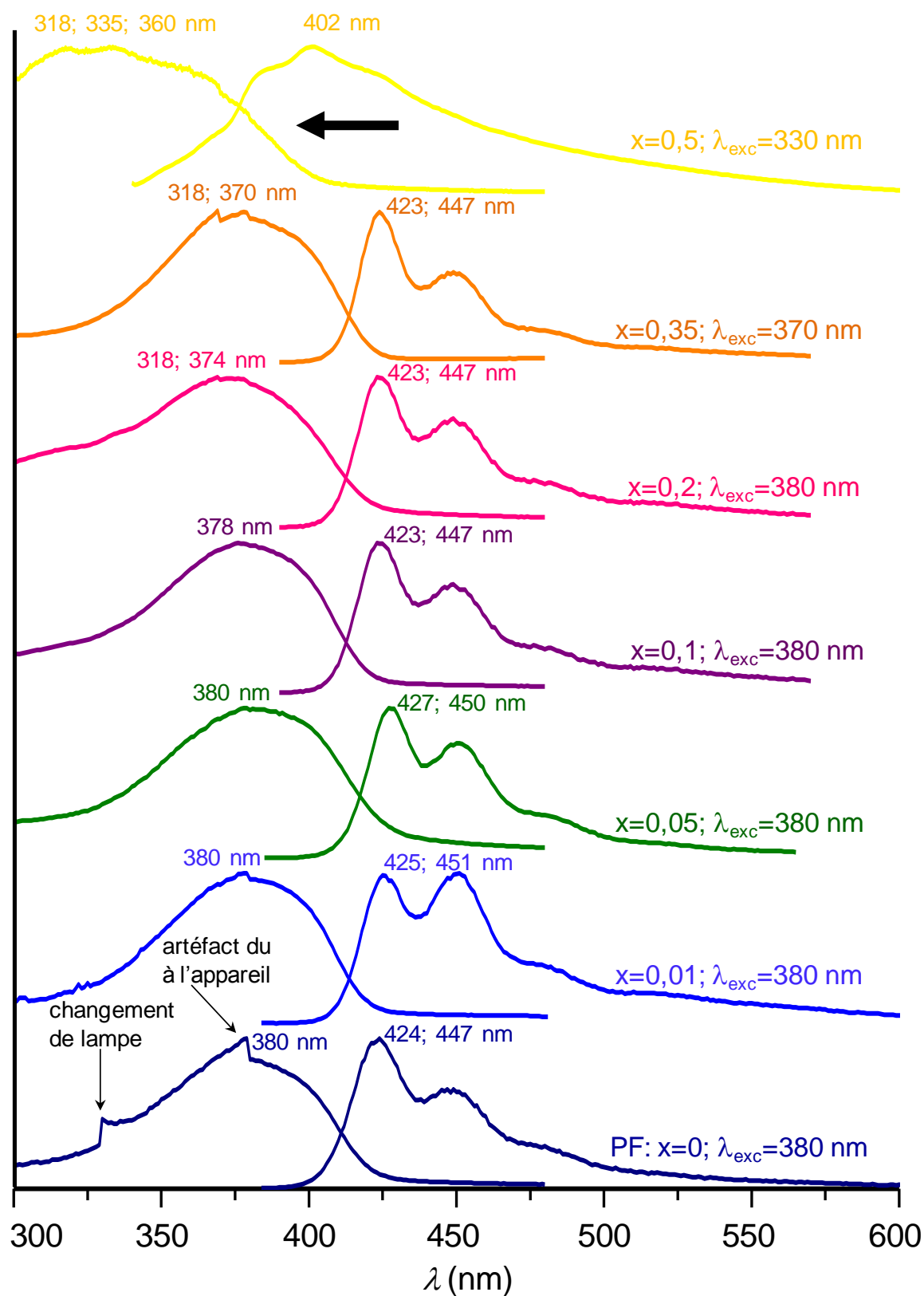


Figure 81 : Spectres d'émission et d'absorption des polymères de la série 2 sur film minces réalisés par spin coating à partir d'une solution de toluène (11 mg/mL)

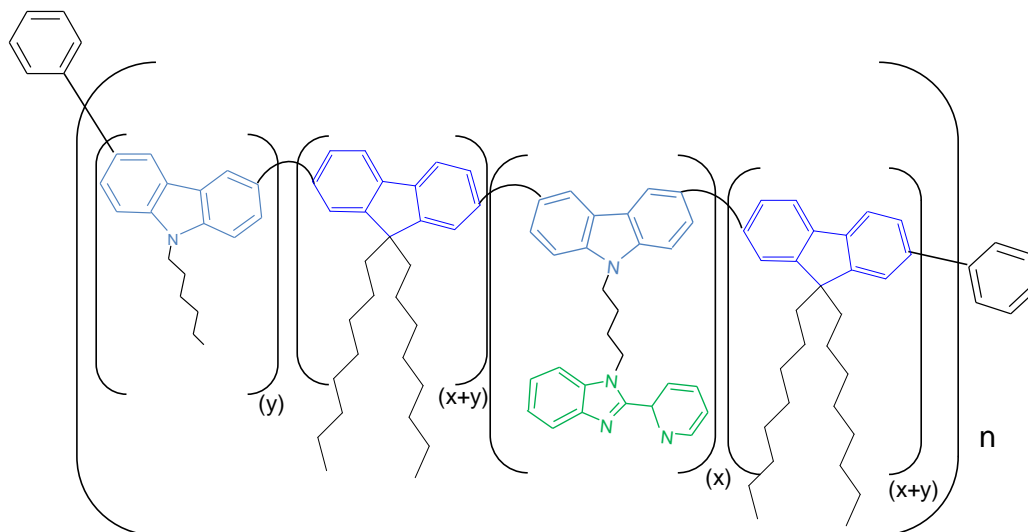
Le tableau 8 présente les mesures de rendements quantiques de photoluminescence réalisées sur cette deuxième série de polymères en solution et en films minces.

Tableau 8 : Rendements quantiques de photoluminescence des polymères de la série 2 en solution et sur film mince

Taux de fonctionnalisation du carbazole (x)	ϕ (CH ₂ Cl ₂)	ϕ (film)
0	100	33
0,05	93	14
0,1	90	11
0,2	91	13
0,35	80	10
0,5	50	3

Les rendements quantiques de photoluminescence reportés pour cette série de composés sont également élevés puisqu'en solution pour les polymères ayant un taux de carbazole compris entre 0 et 35%, les valeurs s'échelonnent toutes entre 80 et 100%. Seul le copolymère avec un taux de carbazole fonctionnalisé de 50% a un rendement inférieur. Ceci s'explique d'une part par le fait que le groupement fluorène n'est plus majoritaire au sein de la chaîne conjuguée du composé et d'autre part par la présence des groupements benzimidazoles-pyridines. En effet, les groupements pendants par lesquels le carbazole a été fonctionnalisé absorbent une partie de la lumière incidente avec laquelle est excité le composé, mais ne ré-émettent pas ou peu. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les rendements quantiques de photoluminescence de cette deuxième série de polymères sont moins élevés que ceux évalués pour les composés de la série 1. On constate sur les résultats présentés ci-dessus, la même tendance que précédemment, à savoir que les polymères sont moins performants lorsque l'on passe de la solution au film mince. Cette baisse de rendement est probablement liée à des phénomènes de réarrangement des chaînes du polymère qui se produisent en phase solide.

II.4 Copolymères de groupements fluorènes, carbazoles et d'un motif porteur de groupements carbazole et imidazole : série 3



Dans cette série, tous les polymères présentent la même chaîne conjuguée constituée de 50% de groupements carbazole et de 50% de groupements fluorène et formée par une alternance régulière de ces deux motifs. La particularité de ces matériaux réside donc dans le taux de groupements pendants contenus dans le polymère. La chaîne conjuguée étant semblable, les propriétés d'absorption et d'émission devraient être sensiblement identiques pour chacun des copolymères de cette troisième série. Si des différences devaient être constatées, elles pourraient s'expliquer par des interactions entre les chaînes des différentes macromolécules ou au sein d'une même macromolécule, suivant le taux de groupements pendants insérés. Les spectres d'absorption et d'émission en solution de ces matériaux sont présentés à la Figure 82.

Comme l'indiquent les valeurs des maximas, les propriétés d'absorption et d'émission de ces polymères sont semblables. Les maximas des bandes d'émission et d'absorption sont très proches et la structuration des bandes est identique également. Seule la bande d'absorption du polymère comportant un taux de groupement pendants de 50% est structurée différemment. Ces résultats indiquent qu'en solution quelque soit le taux de groupements pendants insérés dans le composé, il n'y a pas pour ces polymères d'interactions inter-chaîne différentes.

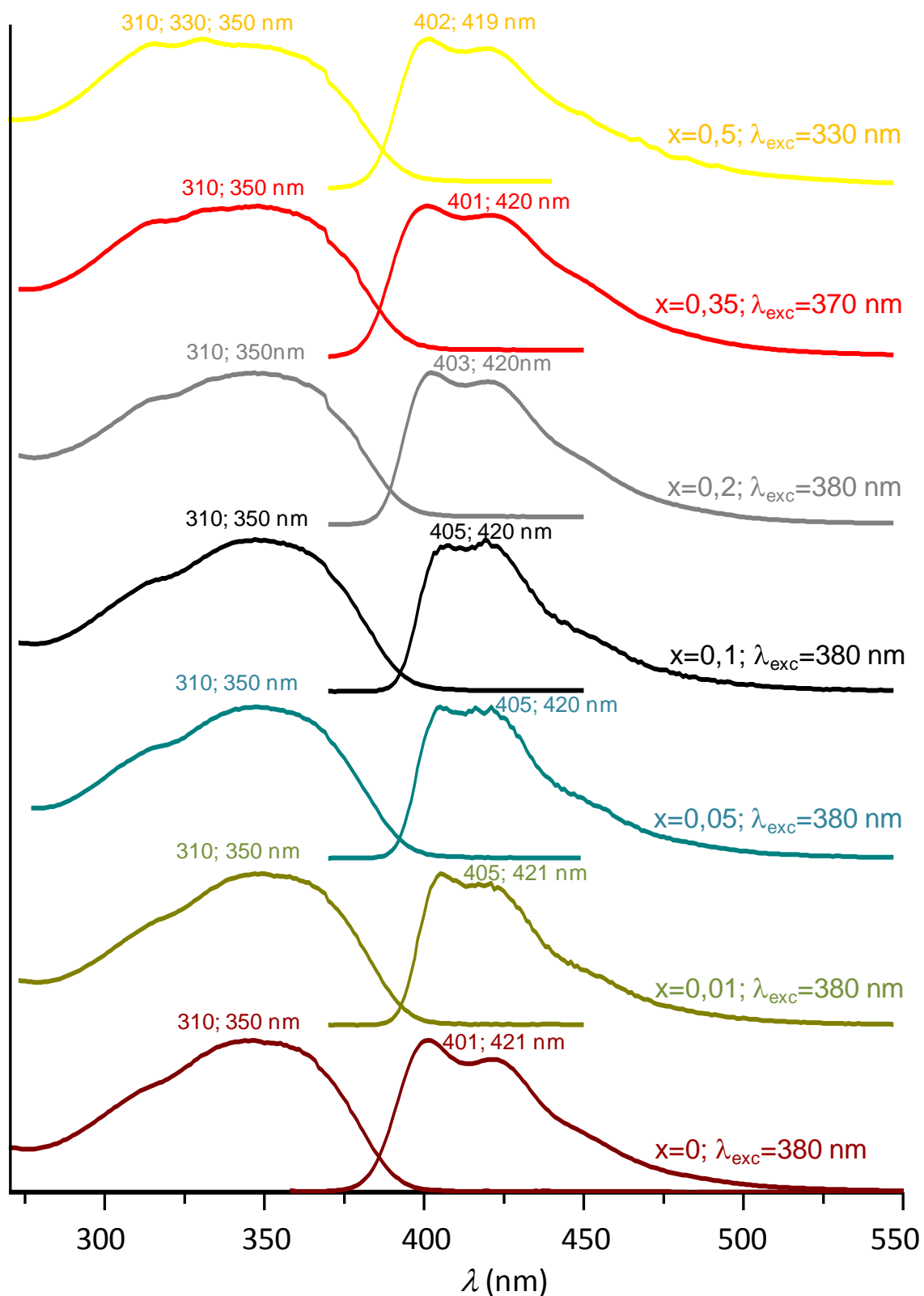


Figure 82 : Spectres d'émission et d'absorption en solution des polymères de la série 3 en solution dans du CHCl_2 ($100 \mu\text{g/mL}$)

Pour cette série de matériaux, les spectres d'absorption sont similaires en phase solide et en solution. En revanche, les spectres d'émission sont différents (Figure 83). En phase solide, la bande d'émission est structurée de manière bien distincte et est déplacée dans l'UV de 25 nm. Ces différences peuvent être attribuées à la formation d'agrégats en film mince et donc à des interactions inter-chaîne en phase solide qui ne se produisent pas en solution. Les spectres d'absorption et d'émission des différents polymères de cette série sont semblables, montrant qu'en phase solide également, la présence ou non de groupements pendants dans le composé n'influe ni sur ses propriétés d'absorption, ni sur ses propriétés d'émission.

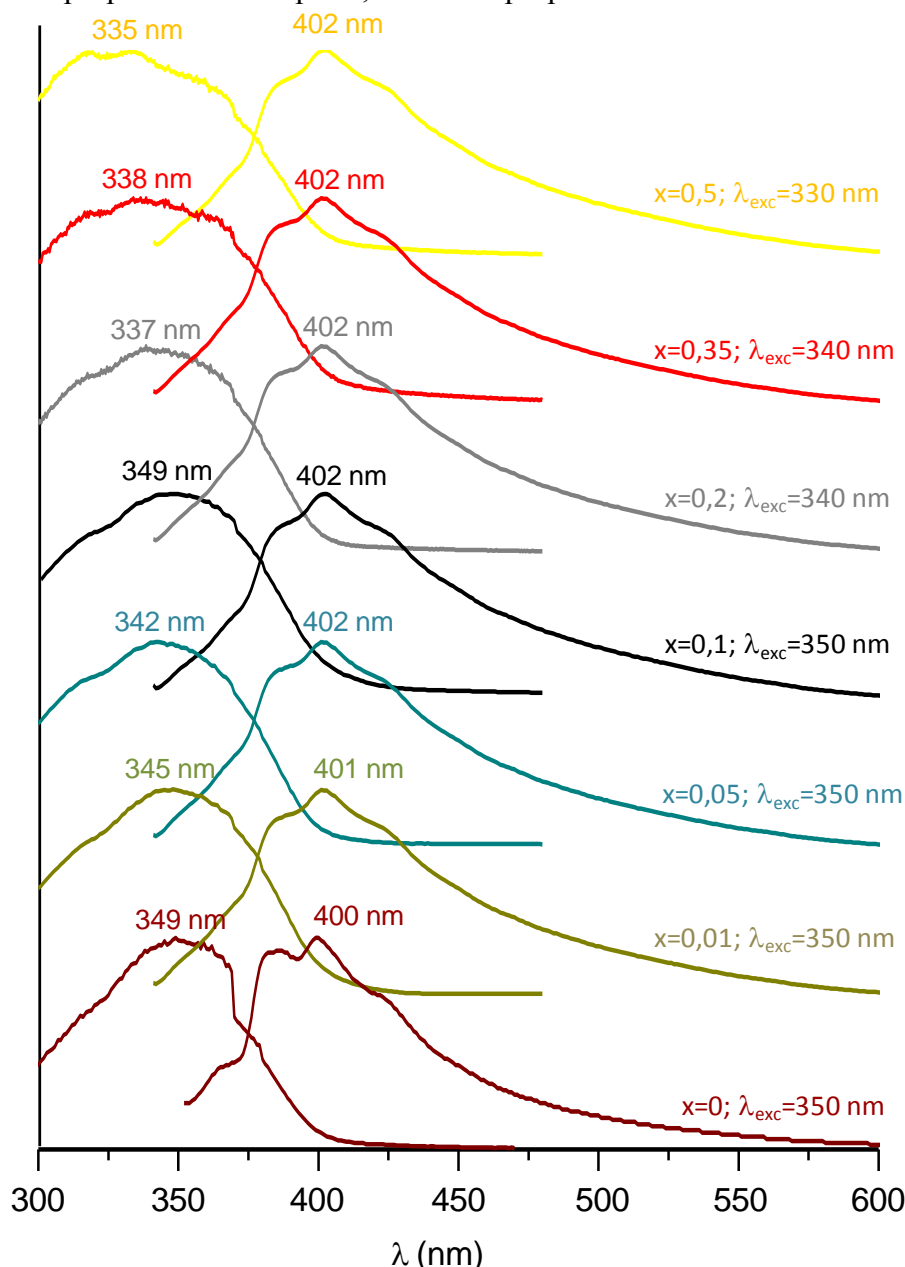


Figure 83 : Spectres d'émission et d'absorption des polymères de la série 3 sur film mince réalisé par spin coating à partir d'une solution de toluène (11 mg/mL)

Les spectres d'émission ont été enregistrés à différentes longueurs d'onde, en solution et sur film. Pour un polymère donné, en solution, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation choisie, la structuration de la bande et sa position ne changent pas, indiquant que quelle que soit la longueur d'onde utilisée pour exciter le composé, l'espèce émettrice est la même. En revanche, en phase solide, la bande d'émission varie suivant la longueur d'onde d'excitation utilisée. Lorsque l'on excite le composé dans le pied de sa bande d'absorption vers 380 nm, la bande d'émission est située dans le bleu avec un premier maximum à 425 nm (Figure 84). Lorsque le composé est excité à une longueur d'onde voisine de son maximum d'absorption, le spectre d'émission obtenu présente une bande plus large avec un maximum situé à 400 nm, nettement décalé dans l'UV en comparaison avec le spectre décrit précédemment. Ceci peut s'expliquer par des interactions inter ou intra-chaîne au entre les chaînes de nos composés. Lorsqu'un déplacement vers le "rouge" de la bande d'émission est observé en excitant à plus basse énergie, on parle de phénomènes de red edge effect. En pareil cas, le spectre d'émission enregistré dépend alors de la longueur d'onde d'excitation utilisée et les transferts d'énergie entre les différents états excités du fluorophore, si transfert il y a, se font majoritairement vers les niveaux de plus basse énergie. Les états émettant à plus basse énergie sont donc préférentiellement excités.

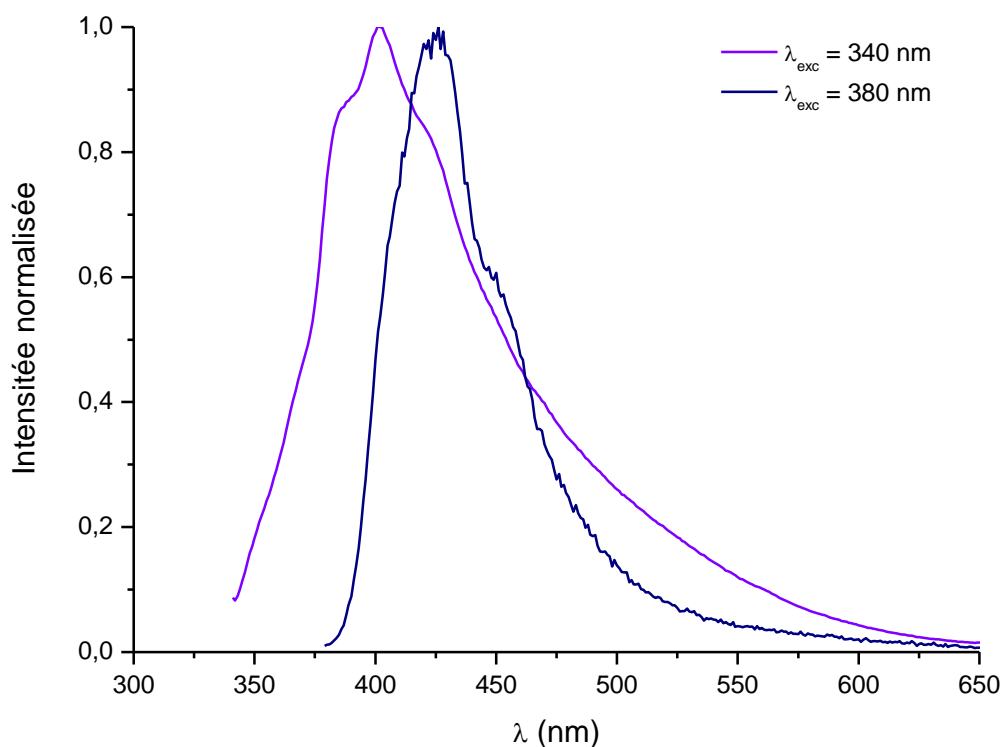


Figure 84 : Comparatif des spectres d'émission en phase solide d'un copolymère alterné de groupements fluorènes et carbazoles ($x=0,1$)

Les rendements quantiques de photoluminescence mesurés sur cette troisième série de polymères en solution et en films minces sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Rendements quantiques de photoluminescence des polymères de la série 3 en solution et sur film mince

Taux de fonctionnalisation du carbazole (<i>x</i>)	ϕ (CH ₂ Cl ₂)	ϕ (film)
0	83	13
0,01	86	20
0,05	83	17
0,1	66	10
0,2	52	4
0,35	53	7
0,5	50	3

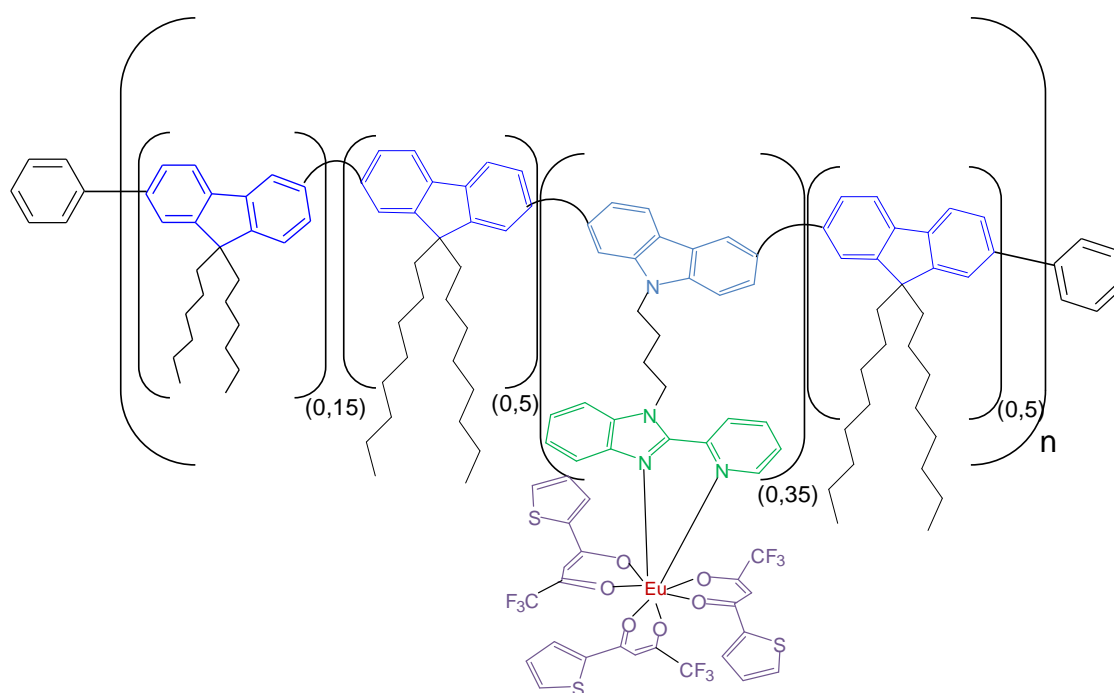
Les polymères de cette troisième série sont moins performants en solution que ceux présentés précédemment. Ceci s'explique par le taux de carbazole élevé présent dans la chaîne conjuguée de ces composés puisqu'ils comportent tous 50% de motifs carbazoles, seul le taux de groupements pendants les différencie. On remarque d'ailleurs que plus le taux de benzimidazole-pyridine au sein du composé est élevé, plus le rendement quantique de photoluminescence diminue, passant d'un rendement supérieur à 80% pour un taux de benzimidazole-pyridine inférieur ou égal à 5%, à un rendement de 50% pour un composé comportant 50% de groupements pendants.

En phase solide, il est possible de constater, comme pour les deux premières séries, que les rendements mesurés sont plus faibles qu'en solution.

III. Les métallopolymères

Les spectres d'absorption et d'émission des métallopolymères en solution ont été enregistrés dans des conditions similaires à celles utilisées pour les polymères conjugués. Les solutions de ces matériaux dans le dichlorométhane ont été réalisées avec une concentration massique de 100 $\mu\text{g/mL}$. Les spectres d'émission en phase solide ont été enregistrés sur des films minces spin coatés sur des lames de verre à partir d'une solution à teneur en composé de 11 mg/mL. Les spectres d'absorption en phase solide ont été enregistrés sur des lames de verre, mais les spectres obtenus sont très bruités. D'autre part, le verre absorbe à partir de 300 nm, les spectres enregistrés ne permettaient donc d'observer qu'une partie de la bande d'absorption du composé. Pour ces raisons, ils ne seront pas présentés ici, mais ils seront réalisés ultérieurement sur des lames de quartz.

III.1 Métallopolymère de la série 2



Les spectres d'absorption et d'émission de ce métallopolymère, enregistrés en solution et sur film mince sont présentés sur la Figure 85. Le spectre d'absorption en solution est principalement constitué d'une bande large débutant dans le visible à 420 nm avec un premier maximum à 345 nm. Elle est due à la fois à l'absorption de la chaîne conjuguée et des ligands tta. Le spectre d'émission en solution comporte deux bandes bien distinctes, une dans le bleu, similaire à celle observée avec le polymère organique seul, et une dans le rouge,

caractéristique de l'émission de l'euprécium(III). En phase solide, on retrouvé également les bandes d'émission du polymère conjugué et du lanthanide, même si les intensités relatives de ces deux bandes d'émission sont différentes. En effet, la bande d'émission de l'euprécium est beaucoup moins intense sur film mince qu'en solution. Le taux de complexe inséré au sein du polymère étant élevé (35%), il est probable qu'en phase solide, il se produise un phénomène de quenching entre les différents groupements pendants, qui expliquerait cette diminution de la luminescence du métal. Pour vérifier ce phénomène, il pourra être synthétisé des métallopolymères avec des taux de complexe moins élevé (10 ou 20% pour comparer à la série 3).

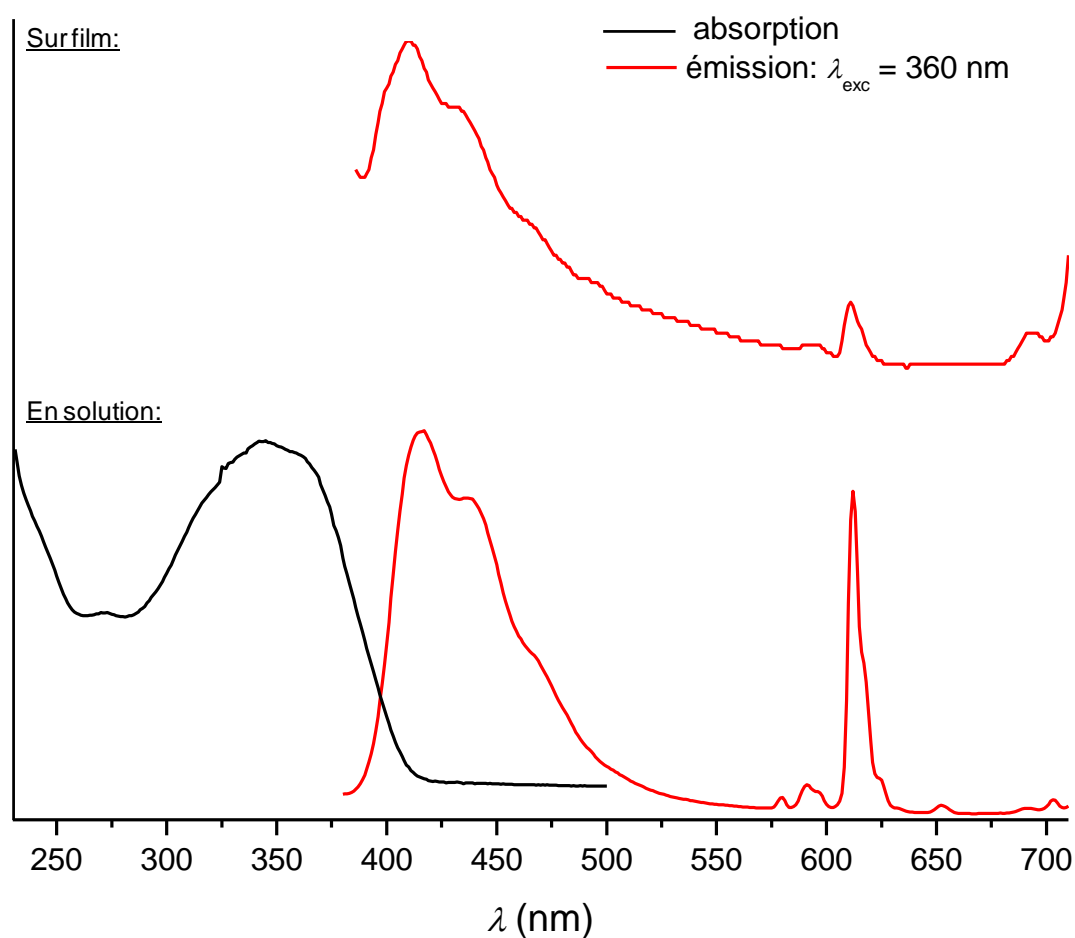


Figure 85 : Spectres d'émission et d'absorption du métallopolymère à 35% d'Eu(tta)₃ en solution dans du CHCl₂ (100 µg/mL) et sur film mince réalisé par spin coating à partir d'une solution de toluène (11 mg/mL)

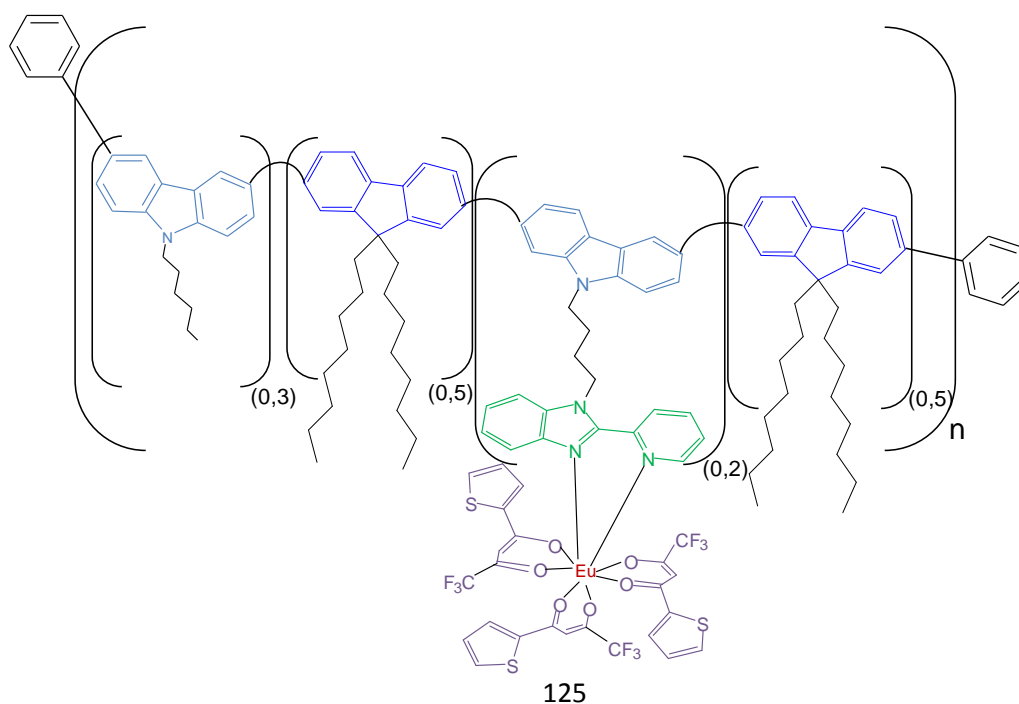
Le Tableau 10 présente les mesures de rendements quantiques de photoluminescence du métallopolymère de la série 2 en solution. Ces mesures ont été réalisées à plusieurs longueurs d'onde dans le but de voir si la longueur d'onde d'excitation avait une influence sur les performances du composé.

Tableau 10 : Rendements quantiques de photoluminescence du métallopolymère de la série 2 dans le dichlorométhane à différentes longueurs d'onde d'excitation

λ_{exc} (en nm)	$\phi(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
320	62
360	33
380	36

Les valeurs mesurées pour ce composé sont assez élevées bien que plus faibles que celle obtenue pour le polymère conjugué ayant servi à la synthèse. Cependant les polymères comportant des groupements fluorènes sont réputés pour leurs propriétés d'émission exceptionnelles. Elles montrent également que suivant la longueur d'onde choisie pour exciter le métallopolymère, le rendement quantique de photoluminescence varie. Ceci peut s'expliquer par le fait que le métallopolymère est constitué de deux centres émetteurs différents. Ainsi, suivant la longueur d'onde utilisée, les niveaux d'énergie responsables de la fluorescence de la chaîne conjuguée du polymère ou des groupements $\text{Eu}(\text{tta})_3$ sont plus ou moins bien sensibilisés.

III.2 Métallopolymères de la série 3



Les spectres d'absorption et d'émission de ce composé en solution et en film mince sont présentés sur la Figure 86. Le spectre d'absorption comporte une bande large avec un maximum à 340 nm qui est due à l'absorption de la chaîne conjuguée du polymère et aux ligands β -dicétonates de l'euprium. En solution, le spectre d'émission présente deux bandes différentes, une dans le bleu, attribuable au polymère conjugué et une dans le rouge caractéristique de l'euprium(III), la bande enregistrée dans le rouge étant la plus intense. En phase solide, le spectre d'émission diffère de celui obtenu en solution, seule la bande d'émission du lanthanide est visible. Comme cela été constaté pour le polymère organique seul (composé 13-d ; Chapitre III Paragraphe II.4), l'émission enregistrée en phase solide est beaucoup moins intense qu'en solution. Une des explications à la disparition de la bande d'émission en phase solide du polymère pourrait être que cette dernière est trop faible en comparaison de celle de l'euprium pour être observée. Afin de vérifier que ceci n'est pas dû à un phénomène de quenching un spectre d'émission d'un film de PMMA dopé par le métalpolymère sera enregistré.

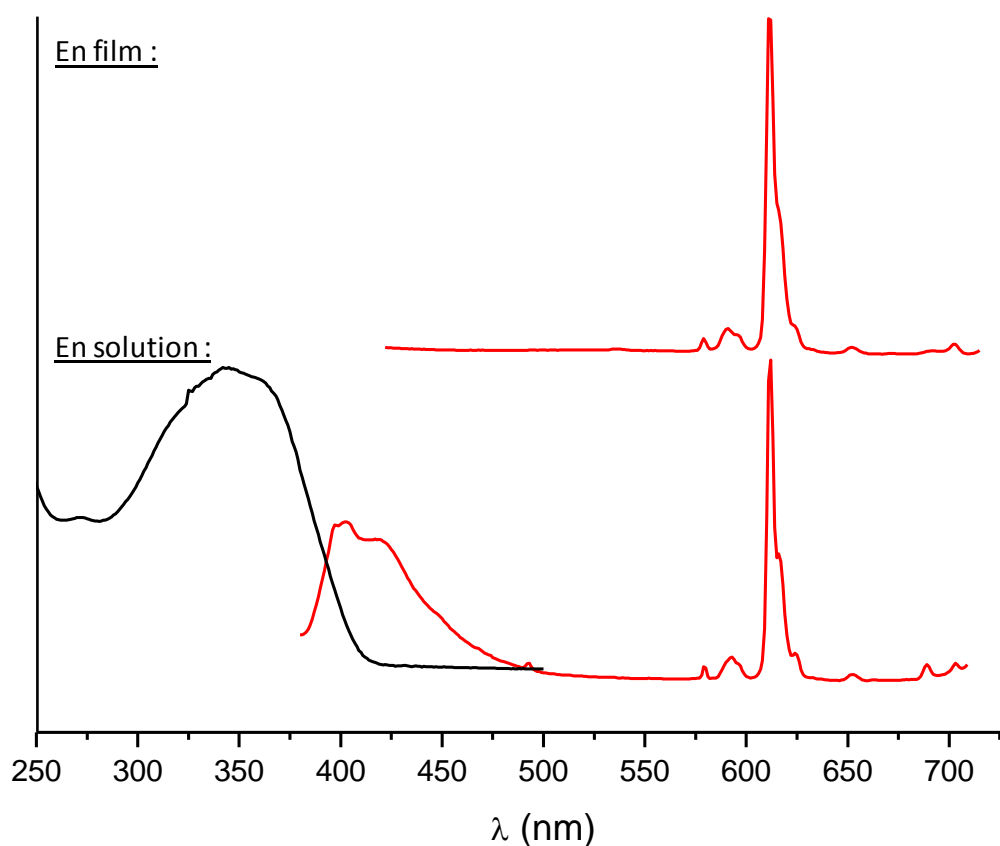


Figure 86 : Spectres d'absorption et d'émission du métalpolymère à 20% d'Eu(tta)₃ en solution dans du CHCl₂ (100 µg/mL) et sur film mince réalisé par spin coating à partir d'une solution de toluène (11 mg/mL)

Les rendements quantiques de photoluminescence mesurés en solution pour le métallopolymère de la série 3 sont reportés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Rendements quantiques de photoluminescence du métallopolymère de la série 3 dans le dichlorométhane à différentes longueurs d'onde d'excitation

λ_{exc} (en nm)	ϕ (CH ₂ Cl ₂)	ϕ sur la bande d'émission du polymère	ϕ sur la bande d'émission de l'euporium(III)
320	31	21	10
360	14	8	6
380	10	10	0

Comme pour le métallopolymère étudié précédemment, les valeurs des rendements quantiques de photoluminescence varient en fonction de la longueur d'onde d'excitation choisie. Les valeurs reportées pour ce composé sont plus faibles que celles du précédent polymère sans doute parce que le polymère conjugué utilisé pour la synthèse de ce métallopolymère est moins performant que celui ayant servi à l'obtention du métallopolymère de la série 2. Des mesures de rendements pour ce composé ont été réalisées respectivement sur la bande d'émission du polymère et de l'euporium et nous avons pu constater que la mesure du rendement totale du composé correspondait à la somme des deux mesures effectuées sur chacune des bandes d'émission. Des mesures de rendement sur films minces sont également prévues.

IV. Conclusion

Les études photophysiques ont permis de montrer que les polymères conjugués appartenant aux trois séries précédemment décrites sont des émetteurs bleus. Contrairement à ce qui est souvent reporté dans la littérature pour ce type de composés aucun de ces polymères ne présente de bande d'émission dans le vert en phase solide.

Ces études rendent également compte de l'influence sur les propriétés d'émission de ces polymères de l'insertion de motifs carbazoles dans leur squelette. En effet, l'insertion de ce groupement provoque un décalage de la bande d'émission du polymère dans l'ultraviolet. A partir d'un taux de carbazole de 50%, c'est-à-dire lorsque le groupement fluorène n'est plus majoritaire, les propriétés d'émission du composé changent, la bande d'émission est structurée différemment, en liaison avec un changement du niveau d'énergie assurant la fluorescence. En revanche, pour un taux de carbazole compris entre 0 et 35%, les propriétés d'émission enregistrées sont quasiment les mêmes, la structuration de la bande est identique et seul un décalage de quelques nanomètres dans l'UV est observé.

Les rendements quantiques de photoluminescence sont relativement élevés, puisqu'ils sont compris entre 50 et 100% en solution et entre 3 et 51% en film mince. Le composé le plus performant est le copolymère ayant un taux de carbazole de 20% ; il présente un rendement quantique de photoluminescence atteignant 100% en solution et de 50% en film mince. Ces études montrent que les rendements quantiques en film mince sont bien moins élevés qu'en solution. Des mesures préliminaires sur des films de PMMA dopés à 5% en masse par les polymères confirment que cette baisse de rendement est liée à des phénomènes d'extinction dus à des interactions intermoléculaires en phase solide. Ces résultats montrent qu'à partir d'un taux de carbazole de 50% dans le squelette du composé, les polymères obtenus sont moins performants. Elles indiquent aussi que la présence des groupements benzimidazole-pyridine provoque une diminution du rendement quantique de photoluminescence des composés. Cette baisse de performance s'explique par le fait que ces groupements absorbent une partie de la lumière incidente avec laquelle est excité le polymère mais qu'ils n'émettent pas.

Les études de photoluminescence sur les métallopolymeres montrent que ces composés présentent des bandes d'émission dans le bleu et dans le rouge. Les rendements quantiques de photoluminescence des métallopolymeres en solution sont assez élevés, 62 et 31%, mais moins bons que ceux de 80 et 66% mesurés pour les polymères conjugués qui leur sont associés.

Les études photophysiques ayant montré que les polymères et métallopolymères avaient des propriétés intéressantes, et dans le but de les utiliser dans des diodes électroluminescentes, nous nous sommes appliqués à optimiser les conditions de dépôt de ces composés.

Chapitre IV :

Mise en forme et morphologie
des films minces

Il s'agit dans ce chapitre de donner une vue d'ensemble des différentes techniques de dépôt en solution existantes, d'expliciter la méthode utilisée dans ce travail pour mesurer l'épaisseur des films réalisés et de présenter l'AFM, technique employée pour étudier la morphologie des dépôts effectués à partir de nos polymères et de nos métallopolymères. Les images enregistrées seront également présentées et commentées.

I. Les techniques de dépôt en solution [135, 136]:

I.1 Le drop casting

C'est la technique la plus simple existante. Elle ne requiert l'utilisation d'aucun appareil particulier, seule une surface de travail plane est nécessaire. Il s'agit uniquement de déposer la solution sur le substrat et de laisser s'évaporer le solvant (Figure 87). Cette technique présente cependant des inconvénients : l'épaisseur des films effectués est très difficilement contrôlable et les films souffrent parfois d'irrégularité près des bords ou de phénomènes de précipitation ou de recristallisation lors de l'évaporation du solvant.

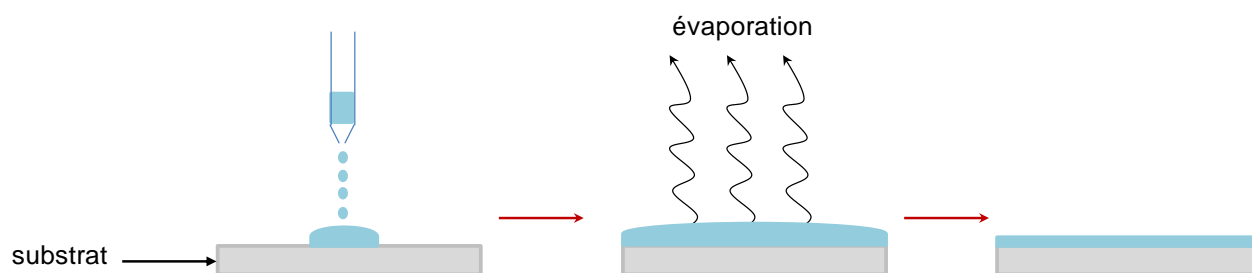


Figure 87 : Principe du drop casting

I.2 Le dip coating

Tout comme le drop casting, le dip coating ne requiert pas d'équipement particulier, le substrat est ici trempé dans la solution que l'on souhaite déposer puis retiré à une vitesse bien définie (Figure 88). Cette technique permet l'obtention de films homogènes mais très fins. Et elle offre la possibilité de travailler sur des substrats de grands formats.

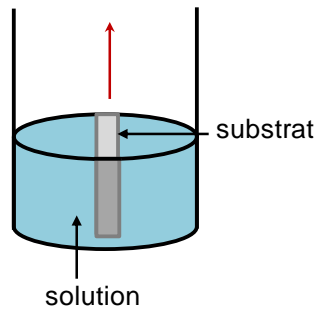


Figure 88 : Principe du dip coating

I.3 Le spin coating

Il s'agit de l'une des techniques de dépôt en solution les plus utilisées au laboratoire car elle permet l'élaboration de films homogènes de manière très reproductible en ce qui concerne, pour un matériau et un solvant donnés, l'épaisseur du film réalisé, sa morphologie et sa surface topographique. Cependant, elle n'est pas adaptée pour des dépôts sur des substrats de très grands formats, ce qui en fait une technique inutilisable industriellement. Il s'agit ici de déposer une solution sur un substrat en rotation, la vitesse de rotation de la tournette ayant été préalablement choisie. La solution peut être déposée soit avant soit pendant la mise en rotation du substrat (Figure 89). L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans la perte de matériau, la majorité de la solution est expulsée lors de la mise en rotation de la tournette. Il est important de souligner cependant que de très faibles quantités de solution sont utilisées par dépôt.

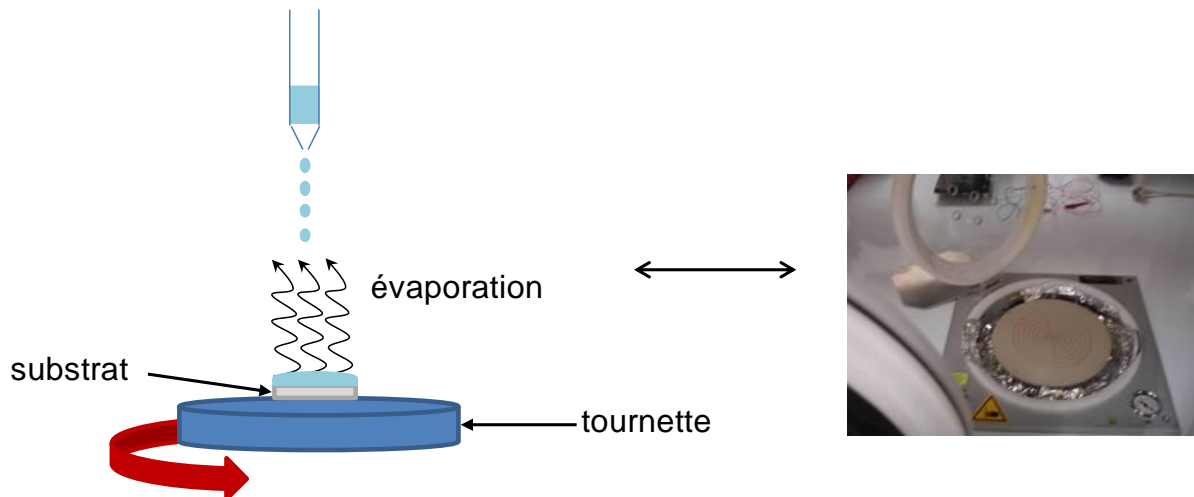


Figure 89 : Principe de fonctionnement et photographie d'un « spincoater » ou tournette

I.4 Le docteur blade

Le doctor blade est un racloir qui permet la réalisation de films d'épaisseur bien contrôlée. Contrairement au spin coating, cette technique présente l'avantage de limiter les pertes de matériaux (évaluée à moins de 5%). La distance entre le docteur blade et le substrat est préalablement définie en fonction de l'épaisseur souhaitée pour le film, elle est généralement comprise entre 10 et 500 μm . La solution à déposer est ensuite placée sur le substrat et en dessous du docteur blade qui va venir balayer linéairement la surface du substrat et ainsi « étaler » la solution (Figure 90).

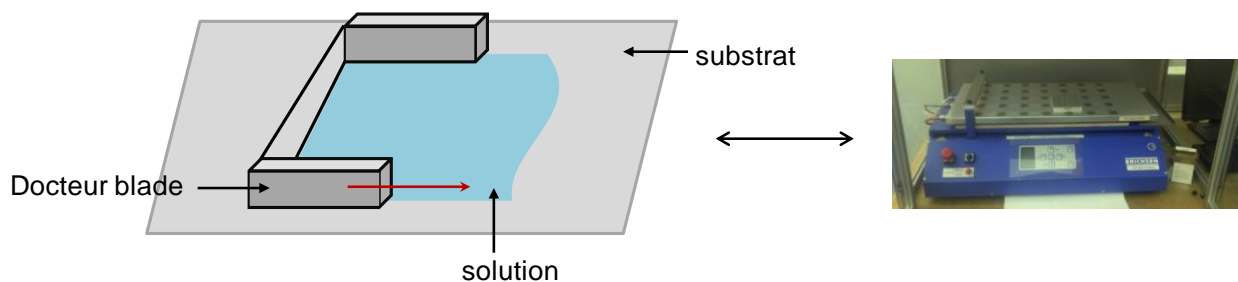


Figure 90 : Principe de fonctionnement et photographie d'un docteur blade

I.5 Le spray coating

Pour cette technique, le substrat est simultanément chauffé et vaporisé par un flux de solution, de sorte que le solvant s'évapore directement après le dépôt (Figure 91). Cette méthode permet la réalisation de films sur des substrats de grande taille et sur des supports de morphologies très diverses. Elle est simple de mise en œuvre et présente l'avantage de limiter les pertes de matériaux. Elle est également utilisable pour une gamme variée de fluides, ce qui en fait une technique viable en milieu industriel. Cependant, la rugosité et l'épaisseur des dépôts effectués sont difficilement contrôlables par le biais de cette méthode.

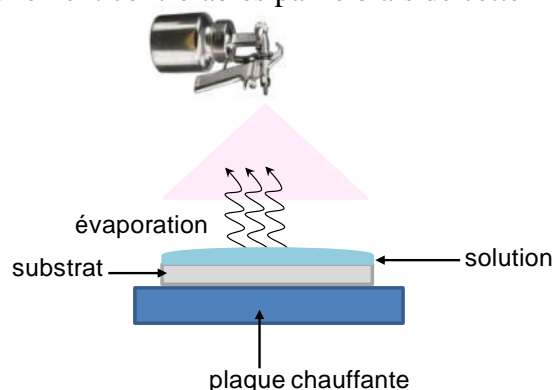


Figure 91 : Principe du spray coating

I.6 Le screen printing

A la différence de toutes les autres techniques de dépôt en solution, le screen printing impose l'emploi de solutions combinant une viscosité élevée et un solvant de faible volatilité. Ces deux facteurs ont pendant longtemps limité l'usage de cette méthode. Le screen printing fait intervenir l'utilisation d'un masque. Ce dernier comporte des trous qui laissent passer la solution que l'on souhaite déposer et des compartiments fermés qui sont remplis par une émulsion non miscible avec celle-ci pour les endroits du substrat où l'on ne désire rien déposer. Enfin une raclette balaye la surface du masque afin de forcer la solution à pénétrer dans les trous et ainsi venir se déposer à la surface du substrat (Figure 92).

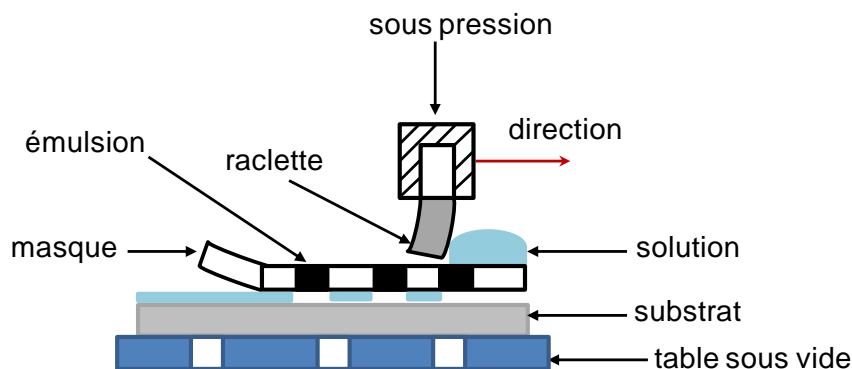


Figure 92 : Principe de fonctionnement du screen printing

Cette méthode est très adaptée pour des substrats de grands formats et est utilisée dans l'industrie. Elle présente néanmoins l'inconvénient d'être associée à des pertes importantes de matériau.

I.7 Impression jet d'encre

La tête jet d'encre libère ici de fines gouttelettes (de volume constant) de la solution à déposer sur le substrat, soit à travers un système de bec verseur pour une tête piézo-électrique soit en chauffant et en créant une surpression pour une tête thermique. La goutte est ensuite chargée électrostatiquement et accélérée grâce à un champ électrique le long du substrat. Ce mode de fonctionnement impose donc certaines contraintes quant à la formulation de l'encre, qui doit être électrostatiquement chargée et présenter une faible viscosité. Le fait que les encres utilisées pour cette technique aient une viscosité peu élevée rend les propriétés du substrat particulièrement importantes pour la qualité du film. Le flux de l'encre est également un paramètre décisif. L'ink jet printing peut cependant être utilisé pour le dépôt de matériaux

très divers, les polymères conducteurs, les nanoparticules métalliques ou encore les oxydes de métaux.

La Figure 93 présente le principe de fonctionnement de cette technique, la tête jet d'encre représentée est de nature piézoélectrique car c'est celle qui est le plus communément employée.

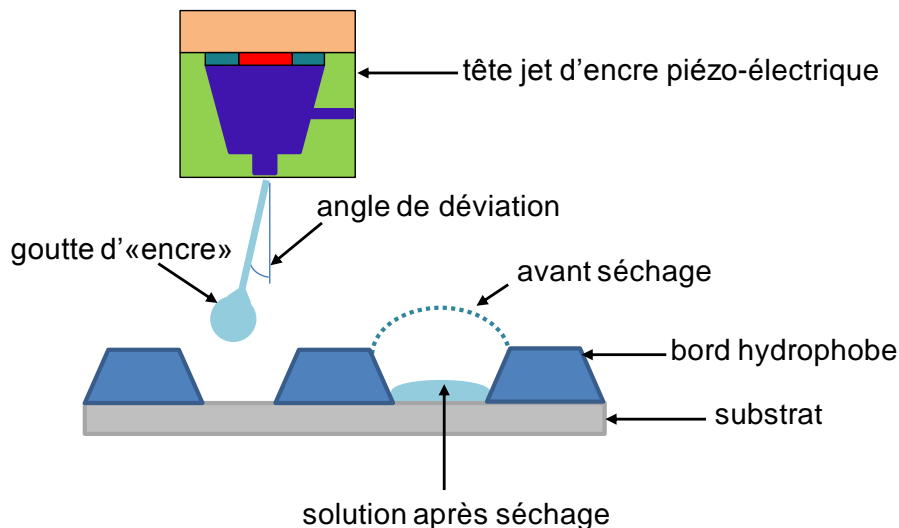


Figure 93 : Principe de fonctionnement de l'ink jet printing [¹³¹]

Les têtes jet d'encre sont généralement en céramique ou dans un matériau résistant au solvant organique, ce qui permet un large choix de solvants lors de la réalisation de la solution. Elles confèrent une grande flexibilité de mouvement. Cette technique est une méthode d'impression relativement récente qui est déjà utilisée dans l'industrie.

I.8 Le roll to roll

Au contraire de toutes les techniques présentées précédemment qui sont employées pour la réalisation d'un dispositif unique, les procédés roll to roll permettent de travailler sur de très grands formats et avec un faible coût de production. Le substrat utilisé pour ce type de méthode est souvent appelé « toile » et requiert une certaine flexibilité puisqu'il doit passer à travers des rouleaux (Figure 94). Le roll to roll permet donc la déposition de matériaux sur des supports souples.



Figure 94 : Ligne de fabrication d'un procédé roll to roll

Dans un premier temps, la « toile » subit une étape de coating ou d'impression, puis elle passe ensuite à travers les rouleaux. Une étape de séchage du substrat peut ensuite avoir lieu. Il existe deux possibilités selon que les différentes étapes sont réalisées de façon indépendante ou sur la même ligne de production, comme c'est le cas représenté sur la Figure 94. Idéalement, afin de limiter tout risque de détérioration du dispositif lors du procédé, il est préférable que les trois étapes se déroulent au même endroit. Du fait de la dimension des substrats qui peuvent être employés et de leur flexibilité, les procédés roll to roll sont amenés à être de plus en plus utilisés en industrie.

I.9 Flexographie

La flexographie peut-être assimilée à une technique d'impression par gravure, à ceci près que la flexographie s'effectue sur des rouleaux. Un système typique de flexographie est constitué de quatre cylindres. Le cylindre fontaine et le cylindre Alinox servent à approvisionner l'encre, cette dernière est ensuite guidée par le cylindre d'impression puis appliquée sur le substrat grâce au cylindre de contre-pression (Figure 95). Ce système de fonctionnement est simple et est facilement exploitable pour le dépôt de polymères.

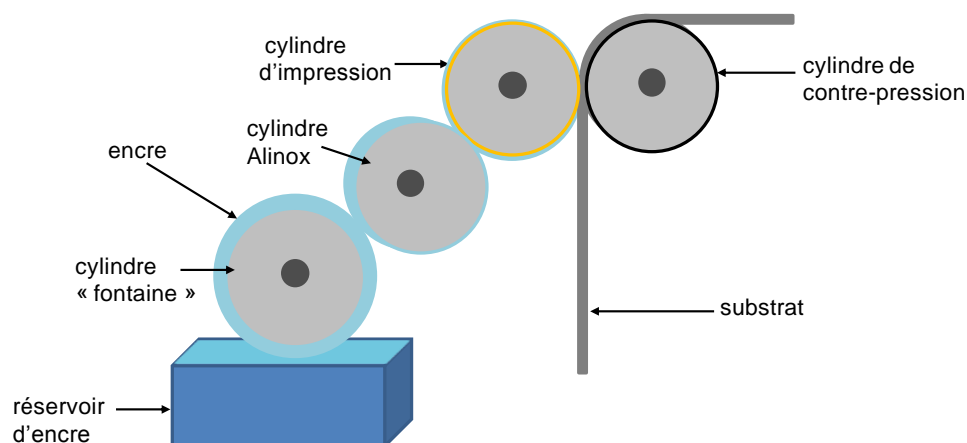


Figure 95 : Principe de fonctionnement de la flexographie

II. Mises en forme des films de polymères et métallopolymeres

Dans ce travail deux techniques ont été utilisées : le spin coating et le docteur blade. Les essais réalisés avec le docteur blade n'ont pas été concluants. Les solutions utilisées n'étaient pas assez visqueuses pour obtenir des films homogènes. C'est donc le spin coating qui a été utilisé pour le dépôt de tous nos composés. Afin d'obtenir des films d'épaisseur contrôlée et de qualité, il a fallu optimiser différents paramètres : le solvant, la concentration et la vitesse de rotation de la tournette.

II.1 Choix du solvant

Les premiers essais de dépôt ont été réalisés avec du chloroforme car c'est dans ce solvant que nos polymères sont le plus solubles. Mais le chloroforme ayant une température d'ébullition assez basse, il est très volatil et nous avons été confrontés à des problèmes d'inhomogénéité. Le solvant s'évaporant trop rapidement, des amas de composés ont eu tendance à se former. Pour s'abstraire de ce genre de problèmes, nous avons utilisé le toluène qui présente une température d'ébullition supérieure à 100 °C. Mais nous avons alors rencontré des problèmes de solubilité. Aux concentrations nécessaires pour avoir une épaisseur convenable, les polymères n'étaient pas suffisamment solubles dans le toluène pour obtenir des films homogènes, sans présence d'agrégats. Le chlorobenzène et le dichlorobenzène sont des solvants qui ont des températures d'ébullition élevées et ils nous ont permis de très bien solubiliser les polymères. Après différents essais, c'est finalement le chlorobenzène qui s'est révélé être le plus adapté puisqu'il nous a permis de réaliser des films parfaitement homogènes avec de très faibles rugosités de surface (Chapitre IV paragraphe IV.4.1).

II.2. Concentration utilisée

L'épaisseur de la couche émettrice est très importante lors de la réalisation d'un dispositif PLED. Si cette dernière est trop fine, les deux électrodes de la diode risquent d'être en contact et le dispositif sera alors en court-circuit. En revanche, si cette dernière est trop épaisse la recombinaison des charges se fera plus difficilement et le rendement du dispositif risque d'en être affecté. Généralement, l'épaisseur de la couche émettrice doit se situer autour des 100 nm. Après différents essais de concentration, nous avons pu constater qu'une solution de concentration de 16 mg/mL nous permettait d'obtenir l'épaisseur requise et une belle qualité de films (Figure 101).

II.3 Optimisation de la technique et vitesse de rotation

Différents essais ont été réalisés pour optimiser les conditions de dépôt, en particulier la vitesse de rotation et la manière de déposer la solution. Il apparaît que c'est en déposant la solution sur le substrat avant sa mise en rotation et non pendant que nous obtenons les films les plus homogènes. Plusieurs vitesses de rotations ont été testées, elles ont toutes conduit à l'obtention de films de qualité. Pour une épaisseur d'environ 100 nm, les meilleures conditions sont obtenues avec une vitesse de rotation de 2500 tr/min (qualité du film/épaisseur : rugosité de 0,3 nm pour un film de 90 nm d'épaisseur).

III. Mesures d'épaisseur

III.1 Principe

La première étape de la procédure de mesure consiste à rayer le film à l'aide d'une lame de cutter et retirer sur une étroite surface le composé qui a été déposé (Figure 96). Cette étape permet de créer une irrégularité de surface qui sera mesurée par la suite.

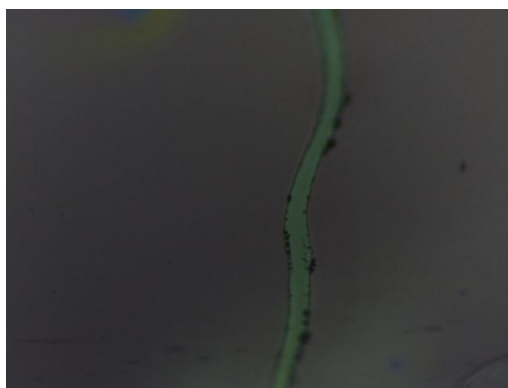


Figure 96 : Film d'un polymère conjugué indenté par une lame de cutter

L'échantillon ainsi modifié est ensuite placé dans un profilomètre DEKTAK (Figure 97). Cet appareil est relié à un ordinateur et est équipé d'une caméra qui permet de visualiser la surface de l'échantillon et d'observer l'homogénéité du film réalisé. Il comporte également une pointe qui va balayer la surface du film et évaluer la profondeur de la marche créée par l'indentation. Ainsi, la différence de niveau entre la surface normalement plane du film et l'endroit où le dépôt a été retiré fournit l'épaisseur de la couche effectuée.

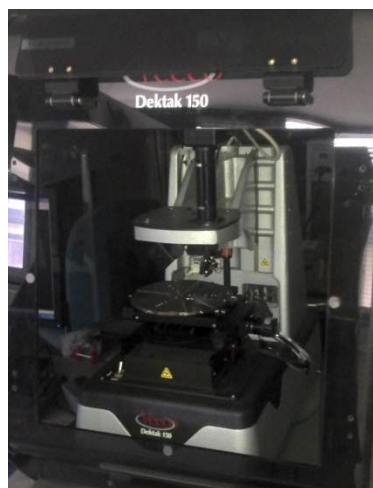


Figure 97 : Profilomètre DEKTAK

III.2 Profil d'un dépôt réalisé avec un copolymère de la série 1 : composé 11-a

La Figure 98 présente le profil de l'échantillon obtenu après passage de la pointe et à l'aide duquel il est possible de mesurer l'épaisseur de la couche obtenue.

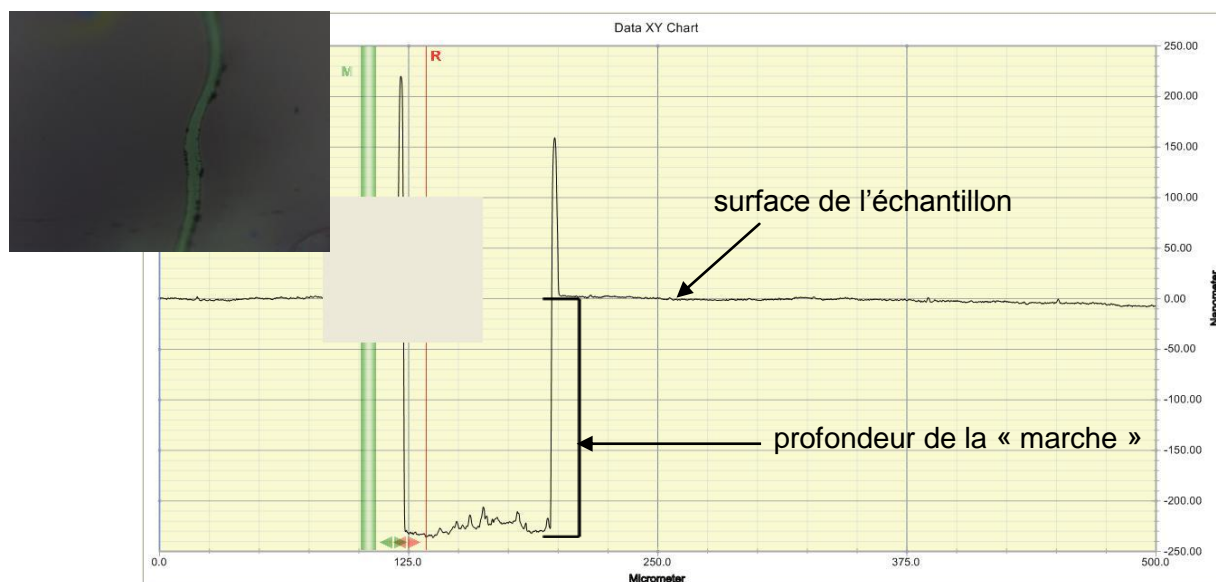


Figure 98 : Profil du film fournit par le DEKTAK

Le profil présenté ici montre dans un premier temps que la surface de l'échantillon est assez homogène puisque les variations de surface enregistrées par la pointe sont quasiment inexistantes. L'épaisseur de la couche de l'échantillon analysé est d'environ 200 nm.

IV. L'AFM [⁴⁸]

L'AFM ou microscopie à force atomique a été développée en 1986 par Bining et al. Cette technique associe le microscope à effet tunnel (STM) à un stylet profilométrique (aussi appelé cantilever). La microscopie à force atomique permet de réaliser l'imagerie à l'air libre d'échantillons conducteurs ou non avec une précision pouvant aller jusqu'à l'angström, dans différentes conditions expérimentales : en milieu liquide, à basse température.

IV.1 Principe

Le stylet du microscope à force atomique est constitué d'un bras de levier qui comporte une pointe à son extrémité. Le principe de l'AFM repose sur les interactions entre la pointe du stylet et la surface de l'échantillon à étudier, ou plus exactement entre les atomes situés au bout de la pointe et ceux qui se trouvent en surface de l'échantillon (Figure 99).

Ces interactions peuvent être :

- Des interactions de Van der Waals qui ne sont perceptibles qu'à une très faible distance, de l'ordre du nanomètre et ont lieu lorsque les atomes sont attirés les uns par les autres.
- Des forces de répulsion lorsque les atomes sont très proches les uns des autres du fait de la soumission des électrons au nuage électronique selon le principe d'exclusion de Pauli.
- Des forces d'adhésion qui sont liées à la formation de liaisons chimiques.
- Des forces capacitives si les potentiels de surface de la pointe et du matériau analysé sont très différents.

Selon la nature de ces interactions, la pointe du cantilever va être soit attirée soit repoussée par rapport à la surface à analyser et provoquer des déviations du bras de levier. La déflexion ou la torsion du ressort du bras de levier est mesurée par la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité de la pointe puis collecté par une photodiode.

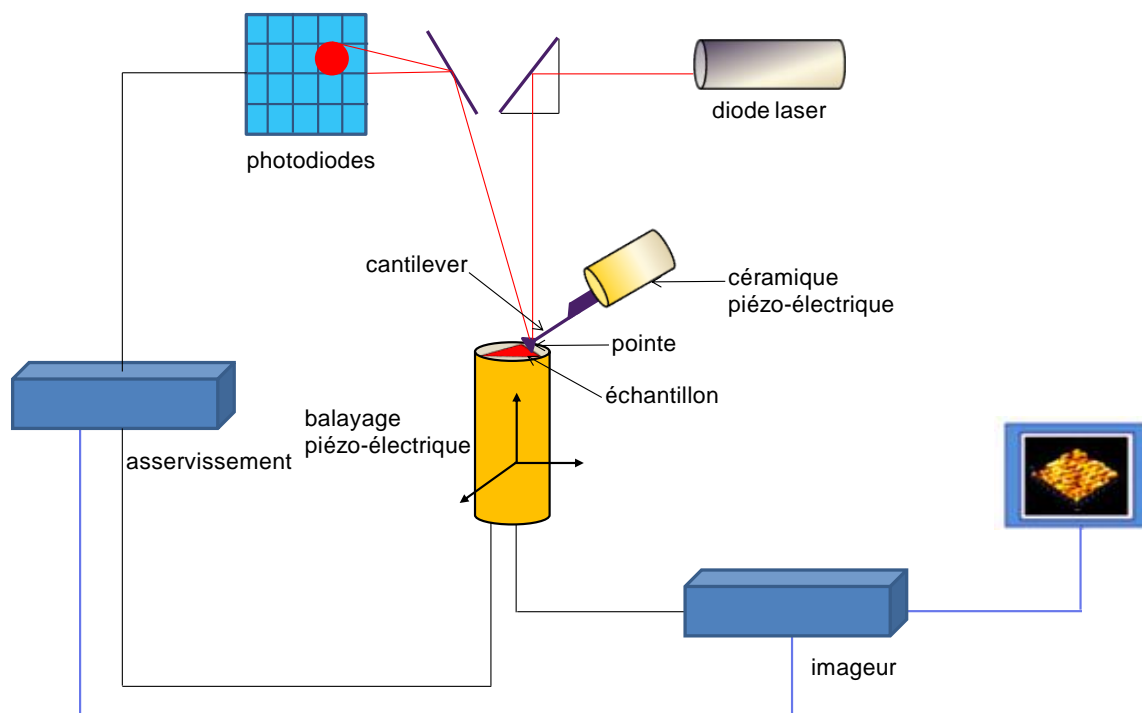


Figure 99 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique

IV.2 La pointe et le cantilever

La pointe et le cantilever constituent une partie essentielle du microscope à force atomique (Figure 100). Il faut que la pointe soit extrêmement fine pour assurer une bonne résolution latérale et que la fréquence de résonance du cantilever soit très grande devant les fréquences d'acquisition, c'est-à-dire de l'ordre d'une dizaine de kilohertz. La pointe et le cantilever sont le plus souvent en silicium ou en nitrure de silicium afin de leur conférer des propriétés mécaniques suffisantes pour ne pas être sujets à des problèmes de fatigue mécanique. Enfin, afin de rendre la sonde sensible aux interactions électrostatiques, le cantilever et la pointe sont recouverts d'une fine couche de métal.

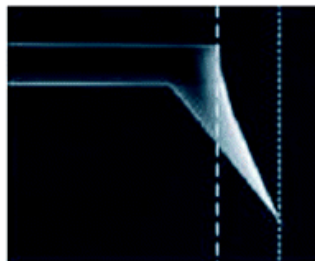


Figure 100 : Le cantilever et la pointe

IV.3 Les différents modes de fonctionnement

Il existe trois modes de fonctionnement en AFM :

- Le mode contact, dans lequel la pointe est directement mise en contact avec la surface de l'échantillon. Le cantilever est dévié selon les interactions mises en jeu.
- Le mode « tapping », dans lequel le levier vibre à une certaine fréquence de résonance et les interactions avec la surface de l'échantillon le font s'éloigner de cette fréquence.
- Le mode non-contact, dans lequel le levier est placé assez loin de l'échantillon, à une dizaine de nanomètres. Il est placé en oscillations et les interactions avec la surface de l'échantillon vont venir modifier son amplitude d'oscillation. Etant donnée la distance du bras de levier de l'échantillon, la pointe ne sera pas ici soumise à tous les types d'interactions imposant des distances proches entre les atomes, comme les interactions de Van der Waals.

IV.4 Etudes morphologiques

IV.4.1. Les polymères conjugués

La Figure 101 présente les images AFM de la morphologie des films de 90 nm d'épaisseur, réalisés à partir de trois des polymères de la série 1 sur des lames de verre.

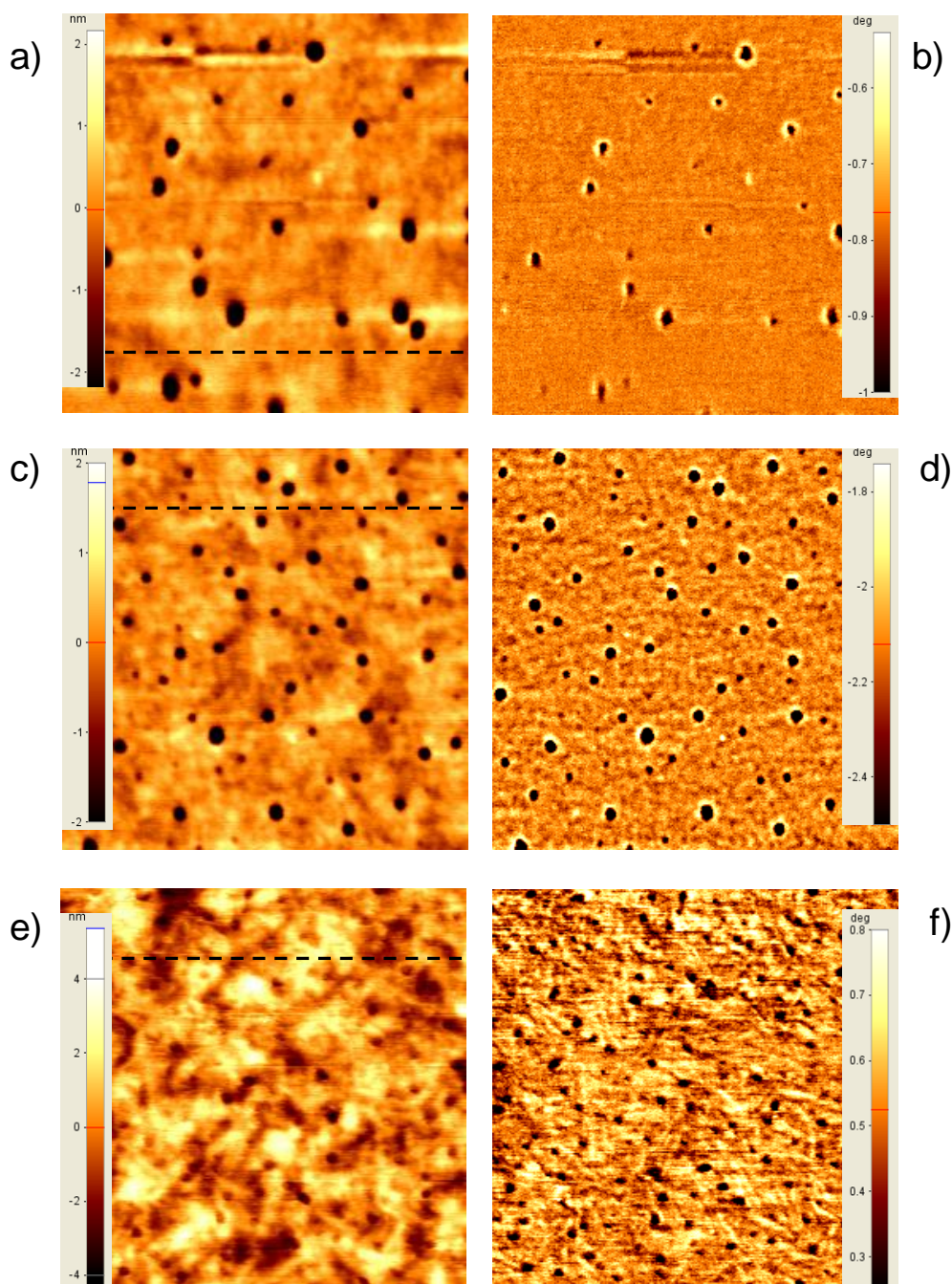


Figure 101 : Images topographiques AFM et images de phase du polyfluorène (composé 8) (e, f), du copolymère à 20% de carbazole (composé 11-a) (c, d), et du copolymère à 50 % de carbazole (composé 11-c) (a, b)

Les images enregistrées sur le film du polyfluorène (Figure 101 e, f) ne révèlent pas la présence de structures fibreuses signes d'empilement de type π -stacking. Ce phénomène est souvent constaté chez les polyfluorènes et est responsable de l'apparition d'une bande d'émission dans le vert fortement nuisible aux propriétés du composé. De plus, il est également possible de remarquer une surface relativement lisse pour ce polymère avec une rugosité rms de 1,1 nm (Chapitre I paragraphe I.5.3).

Les images c et d de la Figure 101 sont relatives au copolymère à 20% de carbazole. Elles permettent d'observer une surface encore plus lisse que celle du polyfluorène avec une rugosité rms très faible, de l'ordre de 0,2 à 0,3 nm. Elles mettent également en évidence la présence de trous au sein du film de 3 à 6 nm d'épaisseur, avec un diamètre compris entre 30 et 50 nm. L'image de phase qui permet de mieux évaluer les variations de surfaces locales met en évidence un changement de morphologie du film en comparaison avec celui du polyfluorène. Ce changement probablement dû à l'arrangement des chaînes du polymère et peut être imputé à l'insertion de groupements carbazoles dans le squelette du polymère. En effet, l'insertion du motif 3,6-carbazole provoque une rigidification du squelette du composé et modifie ainsi l'arrangement de ses chaînes.

Les Figures a et b ont été enregistrées sur un film réalisé avec du copolymère à 50% de carbazole. Les images dénotent un comportement similaire à celui observé sur les clichés du copolymère à 20% de carbazole, avec une surface très plate. En revanche, les trous observés en surface du film sont plus profonds et plus larges que pour le polymère précédent avec un diamètre compris entre 40 et 50 nm et une profondeur allant de 5 à 10 nm. Il est cependant important de remarquer qu'ils sont moins nombreux que sur le précédent dépôt. La rugosité rms mesurée pour ce film est de 0,2 nm sur une surface de $4 \mu\text{m}^2$.

IV.4.2 Les métallopolyères

La Figure 102 présente les images AFM de la morphologie des films de 100 nm d'épaisseur réalisés à partir des métallopolyères de la série 2 (composé 14-a) et de la série 3 (composé 14-b) sur une lame de verre.

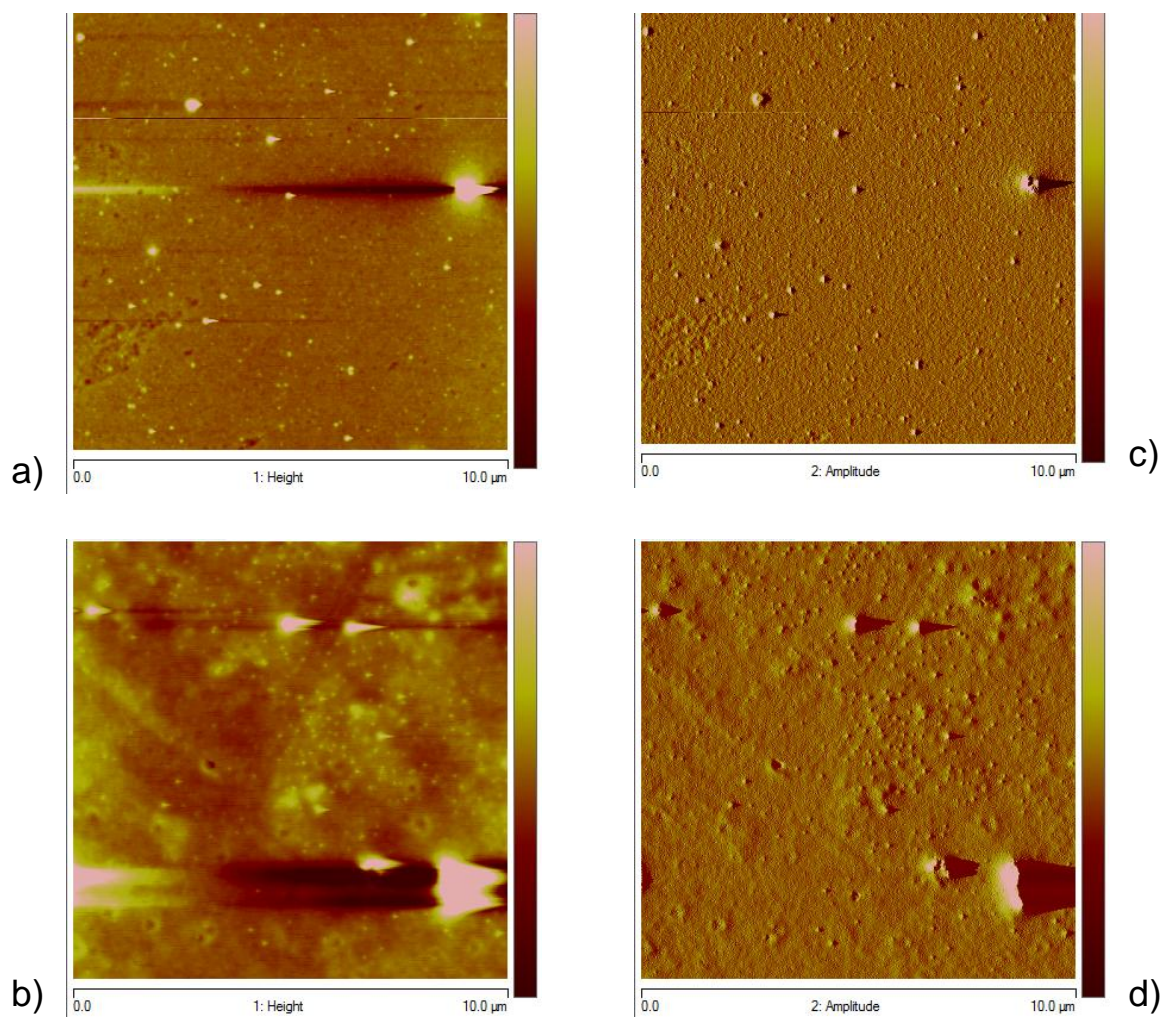


Figure 102 : a) Images topographiques et images de phase d'un film de 100 nm d'épaisseur réalisé à partir du métallopolyère de la série 2 (composé 14-a) (a,b) et du métallopolyère de la série 3 (composé 14-b) (c,d)

Les images (a, b) prises sur le film du métallopolyère de la série 2 ne révèlent pas la présence de trous comme c'était le cas pour les polymères conjugués. En revanche, la surface du film réalisé est moins lisse et moins homogène que celle des films observés pour les polymères conjugués. Mais la rugosité rms mesurée reste acceptable, puisqu'elle est ici de 3,4 nm. Le fait que la rugosité évaluée pour le film du métallopolyère soit plus élevée s'explique par le taux élevé de groupements $\text{Eu}(\text{tta})_3$ au sein du composé qui doit influencer sur

l'arrangement des chaînes des macromolécules en phase solide. Ceci pourra être confirmé par une étude par AFM de films réalisés à partir de métallopolyères sur du PEDOT/PSS.

Les images AFM (c,d) enregistrées sur un film réalisé à partir du métallopolyère de la série 3 (composé 14-b) permettent d'observer que la morphologie du film réalisé à partir de ce métallopolyère est analogue à celle du composé précédent. Le film ne comporte pas de trous mais là encore, la rugosité rms mesurée est plus élevée que celle obtenue pour les dépôts des polyères conjugués. Elle est pour cet échantillon de 9,3 nm.

V. Conclusion

Les conditions de dépôt des couches actives de polymères et de métallopolyères ont été assez difficiles à mettre au point. En particulier, le choix du solvant s'est révélé déterminant, sa température d'ébullition et sa capacité à bien dissoudre les polymères ayant une forte influence sur la qualité du film réalisé. Un solvant qui s'évapore trop rapidement ou qui solubilise mal le composé conduit à la formation de dépôts non homogènes et à la présence d'agréats au sein du film. La concentration et la vitesse de rotation de la tournette ont également une influence sur la qualité du film et sur l'épaisseur de la couche déposée qui joue un rôle important dans les performances du dispositif. Ces deux paramètres ont été optimisés.

Ainsi, avec une concentration de 16 mg/mL dans du chlorobenzène et avec une vitesse de rotation de 2500 tr/min, nous sommes parvenus à obtenir avec nos polymères conjugués des films homogènes de 100 nm d'épaisseur, avec une rugosité rms de 0,3 nm. En revanche, les images AFM ont révélé la présence de trous de quelques nanomètres de profondeur au sein de ces films. Les images AFM ne nous ont pas permises d'observer de fibrilles au sein des films, phénomènes nuisibles à leurs propriétés d'émission et responsables de l'apparition d'une bande d'émission dans le vert chez les polymères comportant des groupements fluorènes.

Les films réalisés avec les métallopolyères ont été effectués dans les mêmes conditions que pour les polymères conjugués. Les films obtenus ne présentent pas de trous mais la surface des dépôts est moins homogène que celle observée avec les polymères conjugués. Cependant, la rugosité rms mesurée reste acceptable, elle est respectivement de 3,4 et de 9,3 nm pour les composés 14-a et 14-b.

Les conditions de dépôt ayant été mises au point, nous avons utilisé ces polymères et métallopolyères dans la construction de diodes électroluminescentes.

Chapitre V :

Les dispositifs

Il sera présenté au sein de ce chapitre tous les dispositifs réalisés à partir de nos polymères conjugués et de nos métallopolymères ainsi que les différentes structures de diodes construites, les performances de ces dernières et l'influence des paramètres choisis sur la couleur d'émission et sur les rendements obtenus. Les résultats présentés dans ce chapitre ont été recueillis sur au moins deux dispositifs identiques.

I. Diodes électroluminescentes réalisées à partir des polymères conjugués

I.1 Structure simplifiée : Les PLEDs : structure 1

Nous avons dans un premier temps fait le choix d'une structure de dispositif la plus simple possible où, hormis la présence du PEDOT/PSS, la couche émettrice est directement comprise entre les deux électrodes (Figure 103). Comme présenté en partie expérimentale, seule la cathode est déposée par évaporation sous vide, les couches de PEDOT/PSS et de polymères sont réalisées à partir de solutions par spin coating.

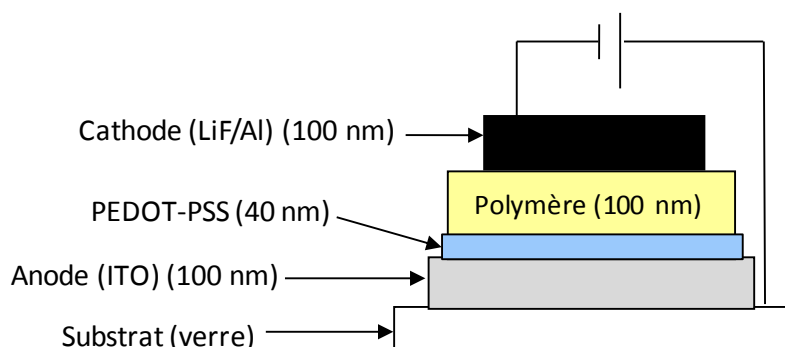


Figure 103 : Première structure de diode choisie

I.1. Performances avec le polyfluorène : Composé 8

Les caractéristiques de la diode électroluminescente réalisée avec ce composé sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Performances de la diode réalisée à partir du polyfluorène

$\lambda_{\text{max}}^{\text{El a}}$ (nm)	V_{on}^{b} (V)	EQE^{c} (%)	L^{d} (à $15 \text{ mA cd}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	$L_{\text{max}}^{\text{e}}$ (cd m^{-2})	$(X,Y)^{\text{f}}$
432	9.0	0.05	6.2	46	(0.24, 0.30)

Les différentes données présentées dans le tableau ci-dessus sont définies par :

a: maximum d'émission en électroluminescence; b: tension de seuil; c: rendement quantique externe; d: luminance à 15 mA; e: luminance maximale; f: coordonnées chromatiques (CIE).

La tension de seuil est la tension à appliquer pour qu'il y ait émission de lumière. La luminance correspond à l'intensité lumineuse émise par unité de surface. Et les coordonnées chromatiques permettent de remonter à la couleur d'émission de la diode réalisée par le biais d'un système mis au point par le comité internationale de l'éclairage.

Le dispositif réalisé présente des performances assez faibles avec une luminance de 6,2 cd.m² à 15 mA et une couleur d'émission dans le blanc-bleu liée à l'apparition d'une bande d'émission dans le vert en électroluminescence (Figure 104). Comme cela a déjà été détaillé dans le chapitre I au paragraphe I.5.3, deux explications sont fournies dans la littérature pour justifier de la présence de cette bande d'émission dans le vert pour des polymères comportant le motif fluorène. La première est un phénomène de π -stacking qui apparaît uniquement en phase solide et qui est lié à une interaction entre les chaînes de polymère, les motifs fluorènes ayant tendance à former des empilements. Ce phénomène s'observe très bien en AFM et se matérialise par la présence de structures fibreuses au sein du film réalisé. En photoluminescence, il est également observable et lié à l'apparition d'une bande d'émission assez intense dans le vert à 550 nm. Il se trouve que pour le polyfluorène synthétisé ici, nous n'avons constaté ni la présence d'une bande d'émission dans le vert en photoluminescence, ni de structures fibreuses par AFM, il n'y a donc pas de phénomène de π -stacking apparent pour ce composé. La deuxième explication donnée est la dégradation du motif fluorène et la formation du groupement fluorénone, c'est-à-dire l'oxydation du groupement fluorène et la formation d'une fonction cétone sur le carbone en position 9. Cependant, les chaînes alkyles greffées sur ce même carbone au sein de notre composé doivent empêcher ce phénomène d'oxydation et il est fort probable que la dégradation éventuelle de certains motifs fluorènes ait eu lieu lors de la caractérisation du dispositif et non lors de la synthèse du composé comme c'est parfois le cas pour des dérivés du polyfluorène. Les motifs fluorénone émettant à plus basse énergie que les motifs fluorène, agissent comme des pièges de paires e^-/h^+ et les charges viennent se recombiner préférentiellement sur ces unités. C'est ce qui explique que la bande d'émission dans le vert enregistrée en électroluminescence soit si intense en comparaison avec la bande d'émission bleue due aux motifs fluorènes.

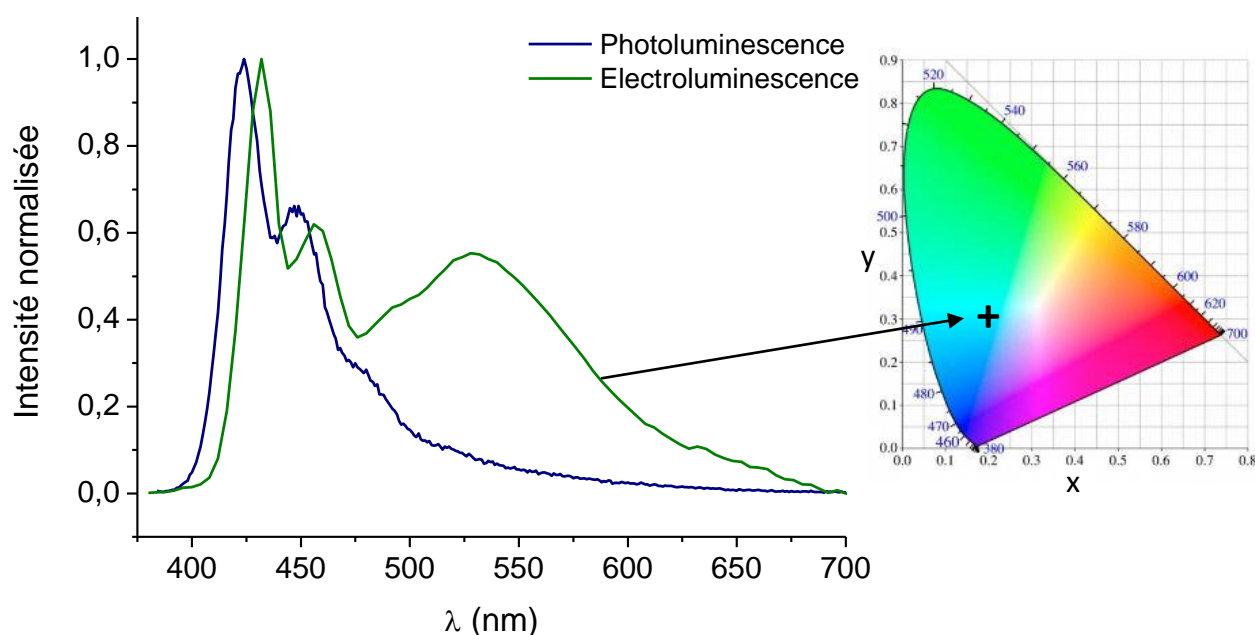


Figure 104 : Comparatif des spectres d'émission du polyfluorène en photoluminescence et en électroluminescence

Les faibles performances obtenues pour cette diode peuvent être associées à la structure simplifiée choisie. Il est possible qu'une structure multicouche favorisant davantage l'injection des charges et la recombinaison des paires e^-/h^+ au sein de la couche émettrice permette l'obtention d'un dispositif plus performant. Pour des composés comme les polyfluorènes réputés pour être de bons conducteurs de trous, la barrière d'énergie formée par l'interface métal/organique entre la cathode et la LUMO du matériau est souvent élevée. L'injection et le transport des électrons au sein de la diode s'avèrent donc être compliqués. La Figure 105 donne les niveaux de Fermi de l'anode et de la cathode utilisée ainsi que les niveaux HOMO et LUMO du polyfluorène.

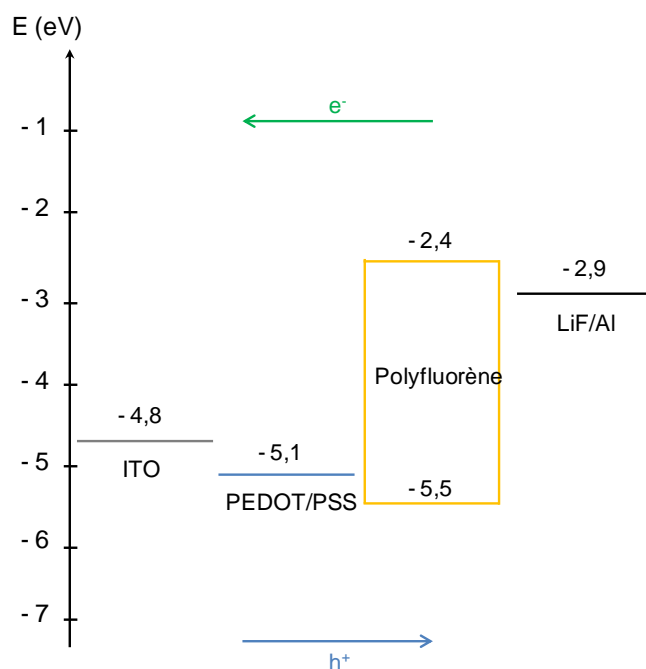


Figure 105 : Diagramme de bandes de la structure réalisée

Le PEDOT/PSS représenté sur la Figure 105 a son niveau d'ionisation qui se situe entre le niveau HOMO du polyfluorène et le niveau de Fermi de l'ITO, ce qui permet une meilleure injection des trous au sein du dispositif. D'autre part, les trous constatés dans les films par AFM peuvent également être nuisibles au rendement de la diode. Il faudra enregistrer des images AFM des films de nos polymères sur du PEDOT/PSS afin de vérifier si les trous sont également présents dans ces conditions. De ce fait, les conditions de dépôt doivent également être modifiées afin de minimiser voire de supprimer la présence de trous dans les films réalisés.

1.1.2 Performances avec le copolymère à 20 % de carbazole : Composé 11-a (Série 1)

Les caractéristiques de la diode électroluminescente réalisée avec ce copolymère sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Performances de la diode réalisée à partir du copolymère fluorène-carbazole

$\lambda_{\text{max}}^{\text{El}}$ (nm)	V_{on} (V)	EQE (%)	L (à 15 mA cd ⁻¹ m ⁻²)	L_{max} (cd m ⁻²)	(X,Y)
424	7.5	0.11	5.2	23	(0.24, 0.29)

Le dispositif réalisé ici présente une couleur d'émission dans le blanc-bleu qui s'explique comme pour le polyfluorène par la présence d'une bande d'émission dans le vert en électroluminescence (Figure 106).

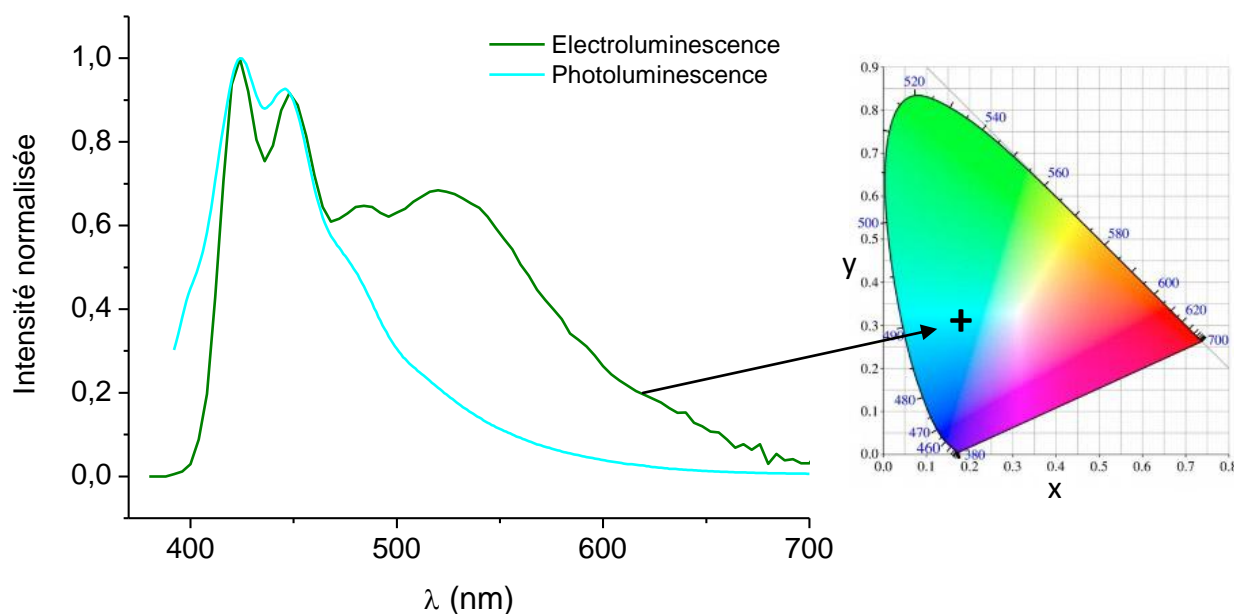


Figure 106 : Spectres d'électroluminescence et de photoluminescence du copolymère 20 % de carbazole

Les performances présentées pour ce dispositif sont assez faibles avec une luminance de 5,2 cd/m^2 à 15 mA. Celles-ci s'expliquent de la même manière que pour le polyfluorène. Le composé utilisé ici permet une amélioration de la conduction des trous mais ne semble pas favoriser la conduction des électrons au sein du dispositif. Le niveau LUMO de ce copolymère est même plus élevé que celui du polyfluorène et l'injection des électrons doit donc être un peu plus difficile pour ce composé que pour le polyfluorène.

1.1.3 Performances avec le copolymère à 20 % de carbazole fonctionnalisé : Composé 12-d (Série 2)

Les caractéristiques de la diode électroluminescente réalisée avec ce copolymère sont présentées dans le Tableau 14. Ce polymère a été utilisé pour mesurer l'influence des groupements transporteurs d'électrons sur les performances des diodes réalisées. Il a été choisi car il présente la même chaîne conjuguée que le polymère précédent, la seule modification étant la présence des groupements benzimidazole-pyridine.

Tableau 14 : Performances de la diode réalisée à partir du copolymère fluorène-carbazole fonctionnalisé

$\lambda_{\text{max}}^{\text{El}}$ (nm)	V_{on} (V)	EQE (%)	L (à 15 mA $\text{cd}^{-1} \text{m}^{-2}$)	L_{max} (cd m^{-2})	(X,Y)
444	8.2	0.10	12.3	95	(0.19, 0.23)

Contrairement aux deux dispositifs présentés précédemment, celui-ci a une couleur d'émission dans le bleu-vert avec une bande d'émission dans le vert en électroluminescence nettement moins marquée (Figure 107). Cependant, on remarque que pour ce polymère, les propriétés d'émission enregistrées en électroluminescence diffèrent une fois encore de celles obtenues en photoluminescence. La diode réalisée avec ce composé présente une luminance de 12,3 cd/m^2 à 15 mA.

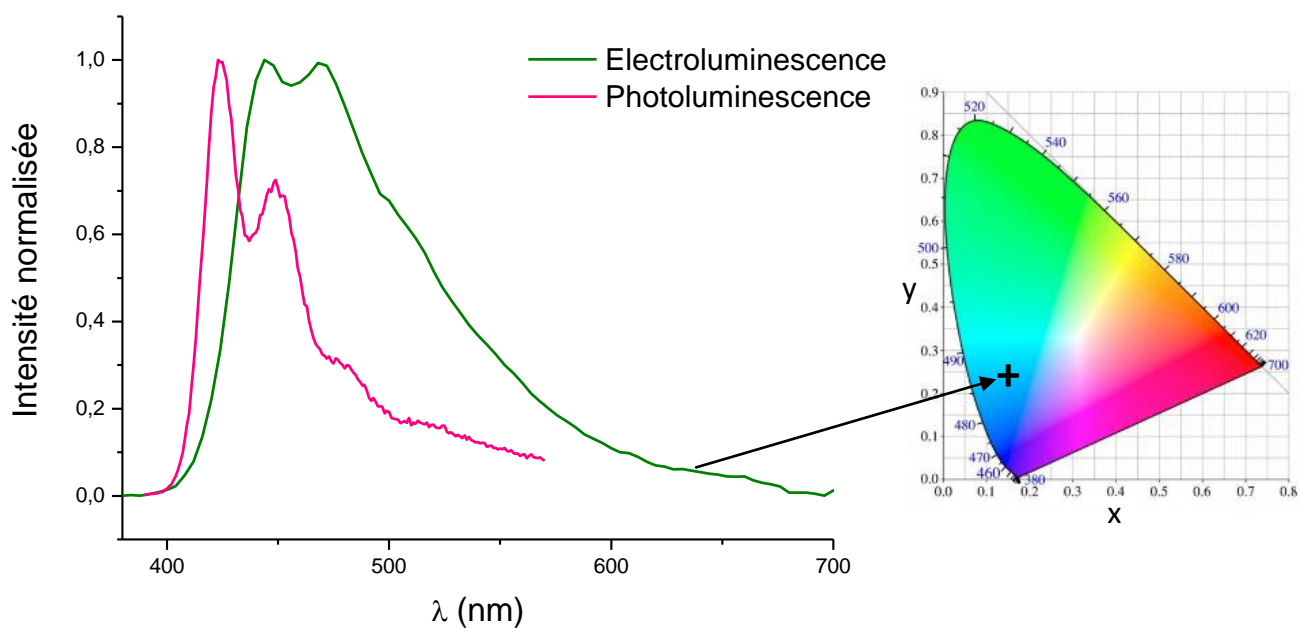


Figure 107 : Comparatif des spectres d'électroluminescence et de photoluminescence du copolymère à 0,2 en ratio molaire de carbazole fonctionnalisé (série 2)

1.1.4 Bilan des trois dispositifs réalisés

L'insertion du carbazole dans le premier des copolymères utilisés a permis l'obtention d'un polymère ayant un rendement quantique de photoluminescence bien plus élevé que celui du polyfluorène (51% contre 33%) (Chapitre III Paragraphe II.2). Ce copolymère nous a par conséquent permis de réaliser un dispositif avec un rendement meilleur que celui effectué avec le polyfluorène puisqu'il est deux fois plus élevé.

Le copolymère comportant le carbazole fonctionnalisé est le composé qui présente le rendement quantique de photoluminescence le moins élevé des trois composés utilisés (10%). Il nous a pourtant permis de réaliser le dispositif plus performant que celui obtenu avec le PF avec une luminance maximale de 95 cd/m^2 . Cette amélioration peut s'expliquer par la présence des groupements transporteurs d'électrons par lesquels le carbazole a été fonctionnalisé. Ceux-ci améliorent la conduction des électrons au sein du composé et permettent ainsi de diminuer le déséquilibre entre le transport des deux types de charge. Des mesures d'électrochimie seront réalisées dans la suite de ce travail afin d'évaluer les niveaux HOMO et LUMO des copolymères.

Concernant les tensions de seuil des dispositifs, elles se situent dans des gammes de valeurs analogues pour les trois diodes réalisées.

I.2 Une structure multicouche : structure 2

Dans le but de favoriser la recombinaison des paires e^-/h^+ au sein de la couche émettrice et surtout d'améliorer l'acheminement des électrons, une structure multicouche a été réalisée avec l'un de nos polymères. Elle présente deux couches supplémentaires en comparaison avec la première structure, une couche bloqueuse de trous, le BCP, et une couche transportrice d'électrons, l' Alq_3 (Figure 108). Les structures chimiques de ces composés sont présentées Chapitre I paragraphe IV.3.

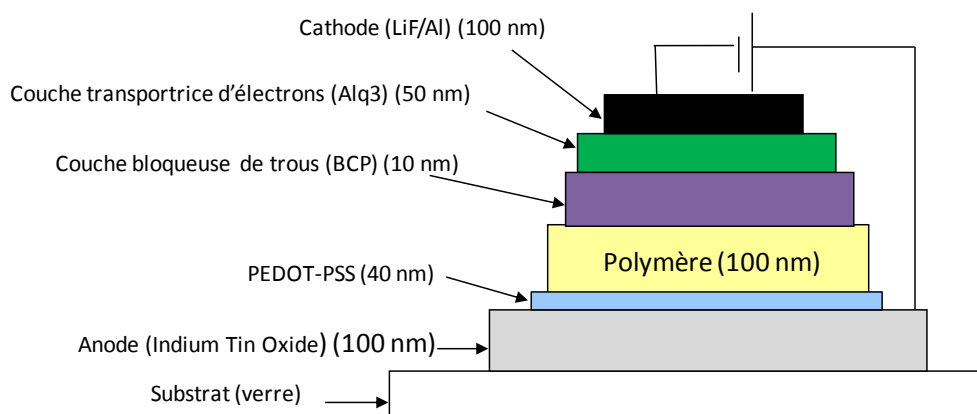


Figure 108 : Structure d'une diode multicouche (structure 2)

Le niveau LUMO de l'Alq₃ étant plus bas que le niveau de Fermi de la cathode, l'injection des électrons au sein du dispositif et de la couche émettrice devrait être plus facilitée que dans la structure précédente.

1.2.1 Performances avec le copolymère à 20% de carbazole : Composé 11-a (Série 1)

Les caractéristiques de la diode de structure multicouche réalisée à partir du copolymère à 20% de carbazole sont présentées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Performances de la diode multicouche réalisée à partir du copolymère fluorène-carbazole (structure 2)

Structure de la diode	$\lambda_{\text{max}}^{\text{El}}$ (nm)	V_{on} (V)	EQE (%)	L (à 15 mA cd ⁻¹ m ⁻²)	L_{max} (cd m ⁻²)	(X,Y)
Copolymère seul (1)	424	7.5	0.11	5.2	23	(0.24, 0.29)
Polymère/BCP/Alq ₃ (2)	424	4.8	0.04	5.5	12	(0.24, 0.22)

Cette deuxième structure ne nous a pas permis d'obtenir un dispositif plus performant ; seule la tension de seuil est plus basse. Cependant, la couleur d'émission de cette diode est bleue, la bande d'émission dans le vert étant beaucoup moins intense que pour la précédente (Figure 109). Le changement de la couleur d'émission du dispositif s'explique par la structure choisie.

En effet, le polymère n'est plus en contact direct avec l'électrode mais se trouve « protégé » par le BCP. En effet, le niveau LUMO du BCP étant assez éloigné du niveau LUMO du copolymère, l'injection des électrons au sein de ce dernier se fait difficilement et le polymère est moins sollicité dans cette configuration que dans la précédente. Ainsi, il est peu ou pas dégradé et l'émission dans le bleu est très majoritaire puisqu'il n'y a pas ou peu de formation de groupements fluorénones.

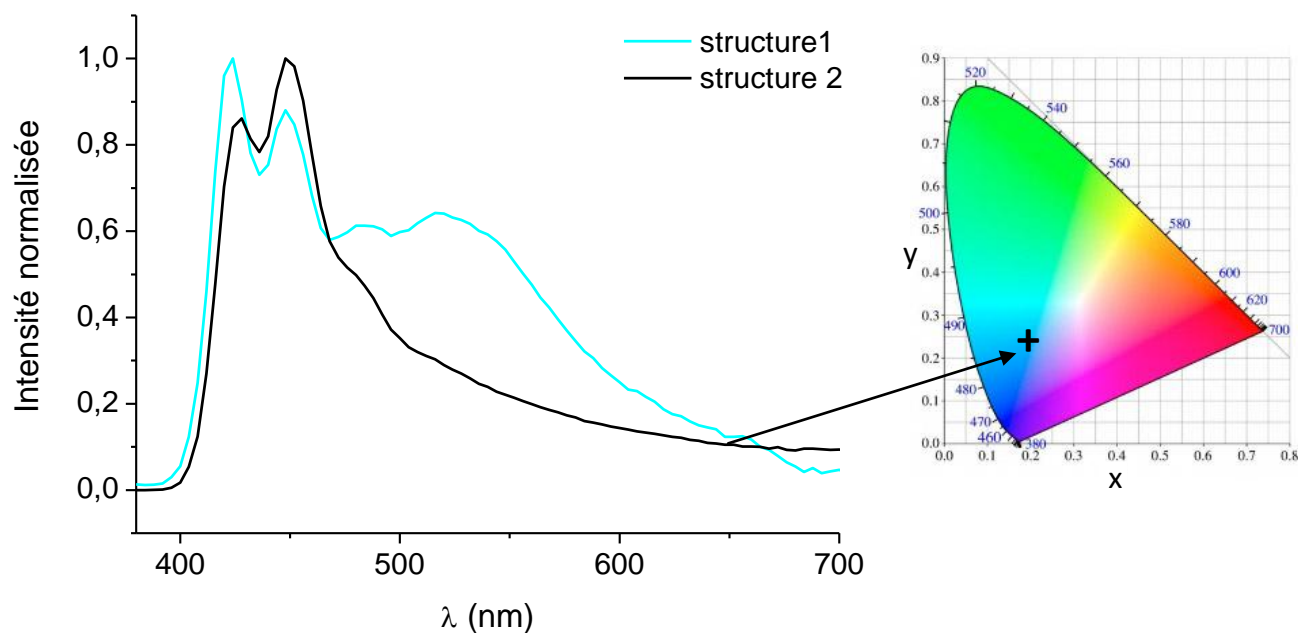


Figure 109 : Comparatif des spectres d'électroluminescence des deux diodes réalisées

Les performances décevantes obtenues avec cette structure peuvent s'expliquer par la différence d'énergie élevée entre le niveau LUMO du BCP et le niveau LUMO du copolymère ^[110]. Cette dernière représente une barrière d'énergie importante à franchir et l'acheminement des électrons vers la couche émettrice s'avère donc compliqué. La Figure 110 donne le diagramme de bande de la deuxième structure. Les solutions qui pourraient être envisagées pour améliorer les performances du dispositif seraient soit de remplacer le BCP, soit de le supprimer et d'utiliser un transporteur d'électrons qui aurait un niveau LUMO plus proche de celui du copolymère.

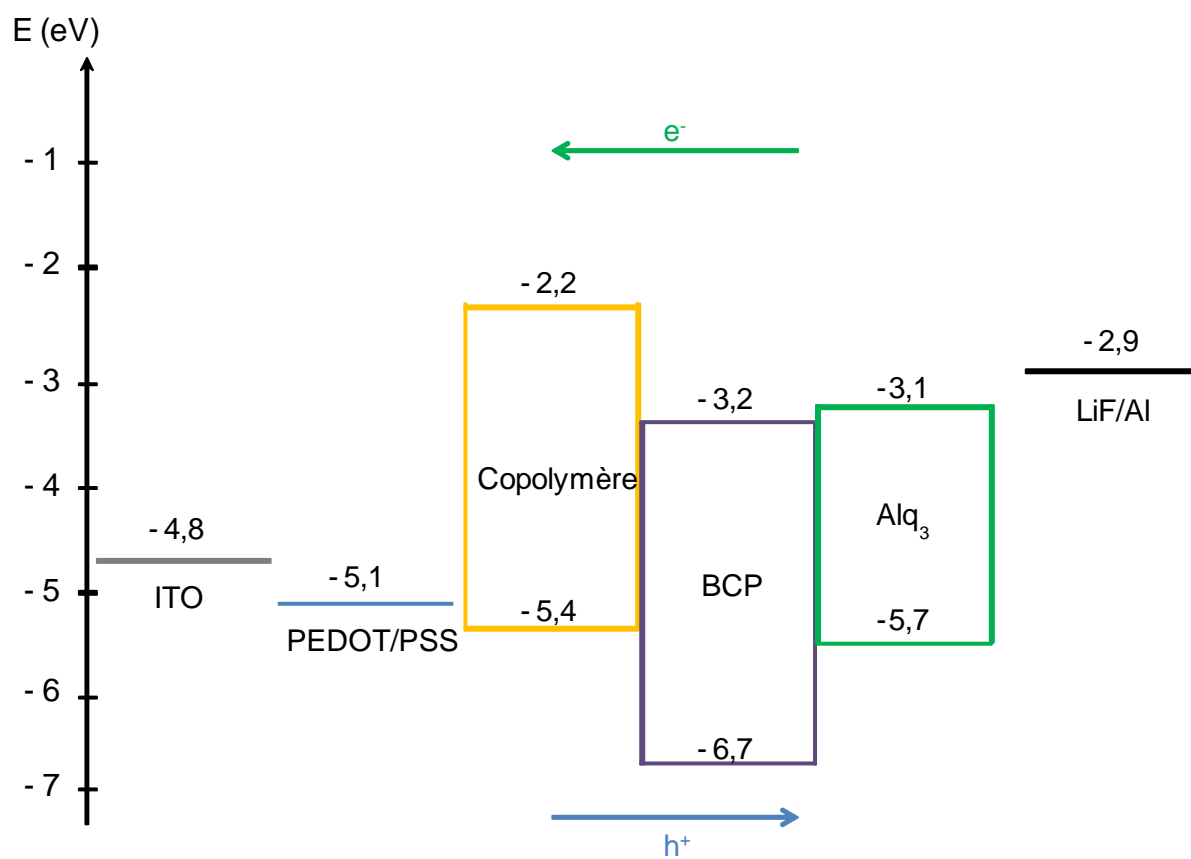


Figure 110 : Diagramme de bande de la diode multicouche (structure 2) [¹¹⁰]

II. Diodes électroluminescentes réalisées à partir des métallopolyères

II.1 Structure simplifiée : Les PLEDs :

Comme pour les polymères, les premières diodes utilisant les métallopolyères ont été réalisées en adoptant la structure la plus simple possible (Figure 103). Ces dispositifs n'ont pas fonctionné. Nous avons pu constater un problème d'interface entre le métal de la cathode et le métallopolyère, dû à la présence d'euporium. Le dépôt non uniforme de la cathode sur la surface de l'échantillon empêche le fonctionnement de la diode.

II.2 Une structure multicouche :

La deuxième structure réalisée avec les métallopolyères est la même que celle présentée à la Figure 108 pour les polymères conjugués, avec le BCP comme couche bloqueuse de trous et l'Alq₃ comme couche transportrice d'électrons. Nous pensons que ces dispositifs ont fonctionné parce que le métallopolyère n'était pas cette fois directement en contact avec la cathode.

II.2.1 Performances de la diode construite avec le métallopolyère de la série 2 : rapport molaire du complexe : 0,35 : composé 14-a

Les caractéristiques de la diode construite à partir de ce composé sont présentées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Performances du dispositif réalisé à partir du métallopolyère de la série 2

$\lambda_{\text{max}}^{\text{El}}$ (nm)	V_{on} (V)	EQE (%)	L (à 15 mA cd ⁻¹ m ⁻²)	L_{max} (cd m ⁻²)	(X,Y)
612	3.2	0.04	6.1	9	(0.31, 0.47)

Ces données montrent que comme pour les polymères conjugués, les performances des dispositifs ne sont pas très élevées, avec une luminance de 6,1 cd/m² à 15 mA. La diode présente une couleur d'émission blanc-vert. Le spectre d'électroluminescence montre en effet la bande d'émission caractéristique de l'euporium(III) ($\lambda_{\text{max}} = 612$ nm), une faible émission dans le bleu et une très large bande d'émission dans le vert qui était beaucoup moins intense en photoluminescence (Figure 111). La présence de cette forte bande d'émission dans le vert en électroluminescence sera discutée dans la suite de ce chapitre. Les mesures effectuées sur ce dispositif confirment que nous avons bien synthétisé un composé polymérique qui présente

en électroluminescence une bande d'émission liée au lanthanide, un des buts principaux de ce travail.

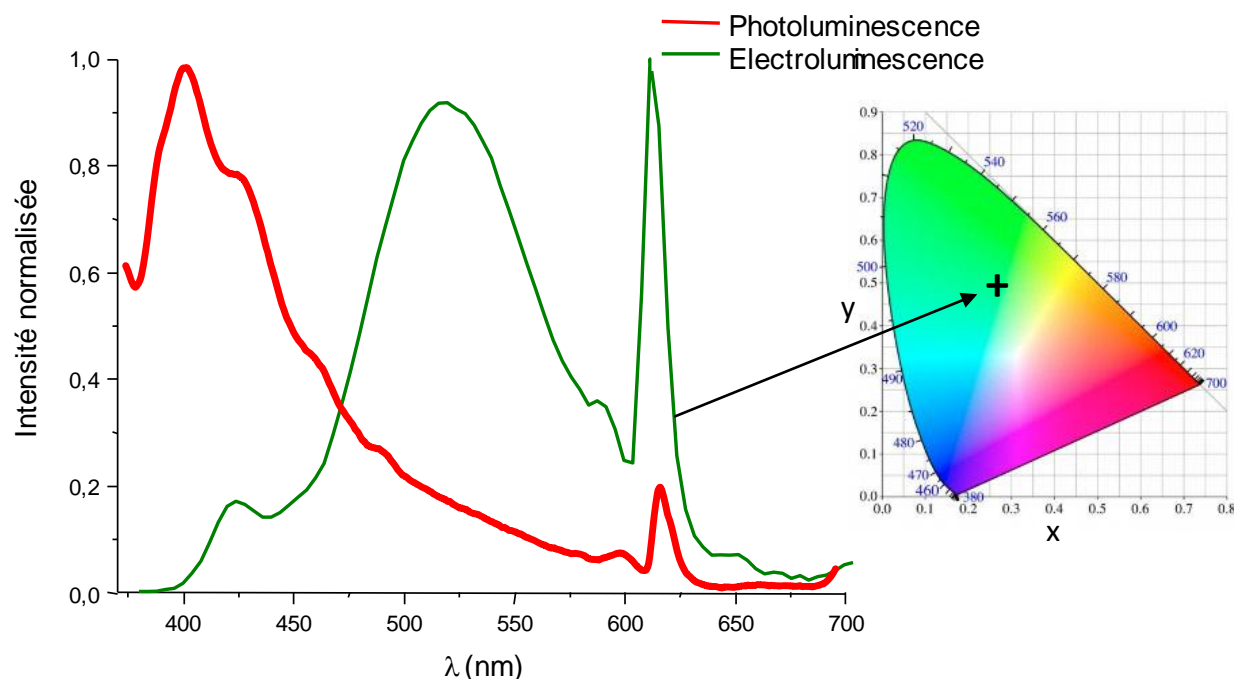


Figure 111 : Comparatif des spectres d'électroluminescence et de photoluminescence du métallopolymère de la série 2

II.2.2 Performances de la diode construite avec le métallopolymère de la série 3 : rapport molaire du complexe : 0,2 : composé 14-b

Les caractéristiques de la diode construite à partir de ce composé sont présentées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Performances du dispositif réalisé à partir du métallopolymère de la série 3

$\lambda_{\text{max}}^{\text{El}}$ (nm)	V_{on} (V)	EQE (%)	L (à $15 \text{ mA cd}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	L_{max} (cd m^{-2})	(X,Y)
612	2.9	0.02	1.9	2.9	(0.42, 0.45)

La diode réalisée à partir de ce métallopolymère présente une luminance de $1,9 \text{ cd/m}^2$ à 15 mA et une couleur d'émission dans le jaune. Tout comme en photoluminescence, l'émission bleue du polymère n'est pas visible en électroluminescence, mais la bande d'émission caractéristique de l'euprium(III) est observée. En revanche, on note l'apparition d'une bande

d'émission dans le vert en électroluminescence qui n'était pas visible en photoluminescence (Figure 112).

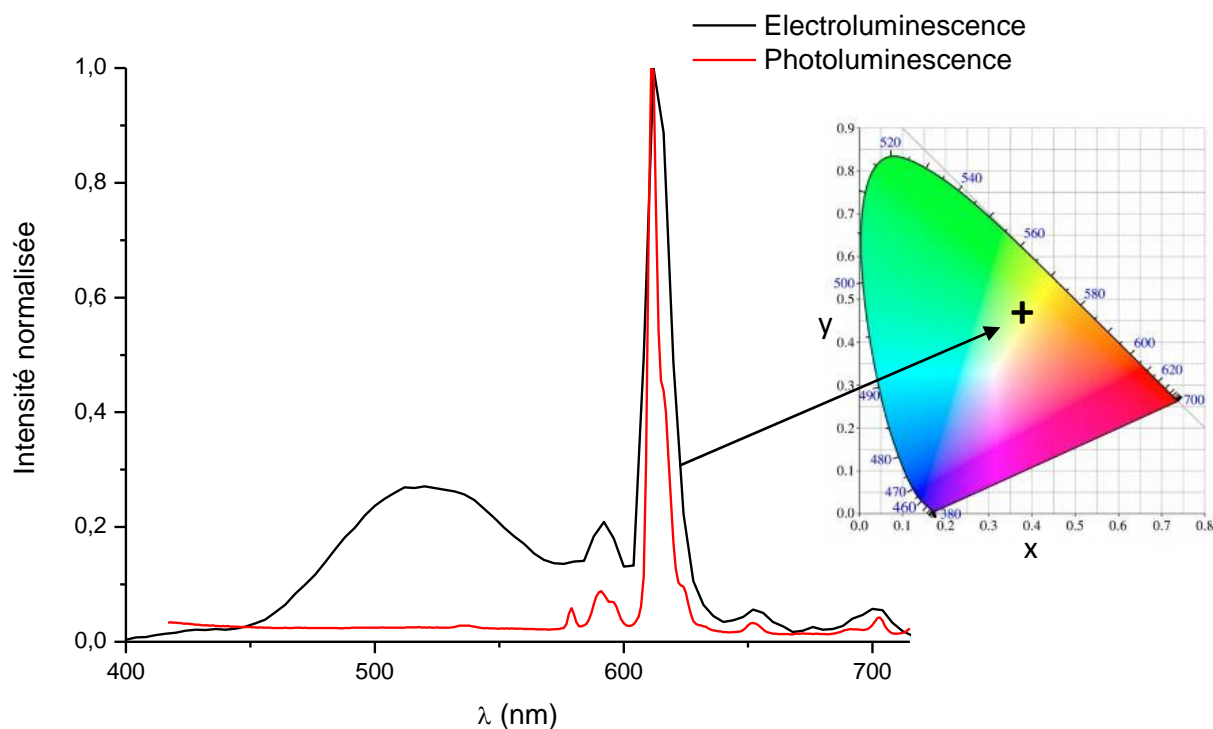


Figure 112 : Comparatif des spectres d'électroluminescence et de photoluminescence du métallopolymère de la série 3

II.3 Une structure bicouche :

Dans le but de comprendre la provenance de la bande d'émission dans le vert enregistrée en électroluminescence et de vérifier si cette dernière provient du composé ou de Alq_3 , nous avons construit une diode de structure bicouche, en supprimant le BCP et en remplaçant Alq_3 par un autre transporteur d'électrons, le 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phényl-1-H-benzimidazole (TPBI). La structure de cette diode bicouche est présentée à la Figure 113.

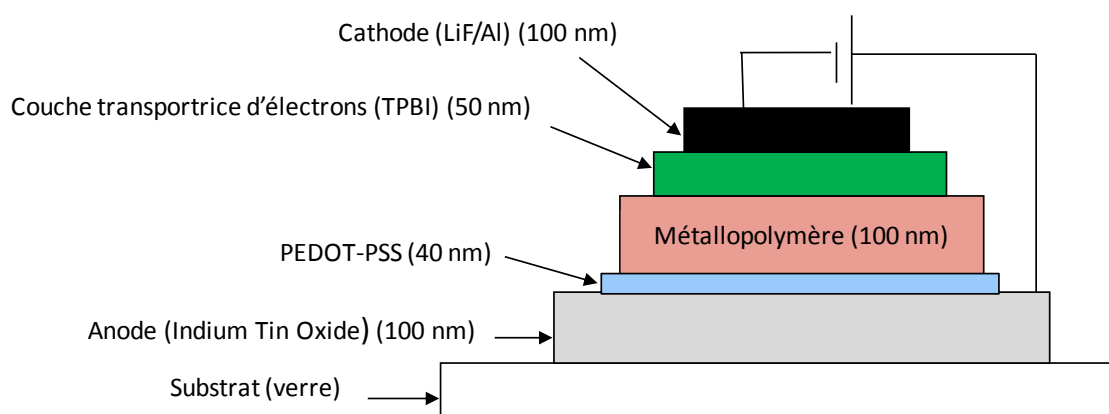


Figure 113 : Structure de la diode bicouche réalisée

La structure du TPBI (1,3,5-tris(N-phénylbenzimidazole-2-yl)benzène) est présentée à la Figure 114.

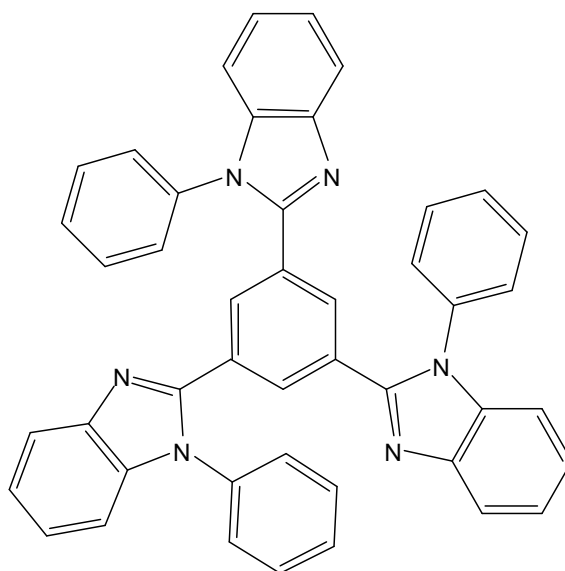


Figure 114 : Structure du TPBI

II.3.1 Performances de la diode construite avec le métallopolymère de la série 3 : rapport molaire du complexe : 0,2 : composé 14-b

Les caractéristiques de la diode bicouche fabriquée à partir de ce composé sont présentées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Performances du dispositif bicouche réalisé à partir du métallopolymère de la série 3

$\lambda_{\text{max}}^{\text{El}}$ (nm)	V_{on} (V)	EQE (%)	L (à $15 \text{ mA cd}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	L_{max} (cd m^{-2})	(X,Y)
612	9.8	Trop faible pour être mesuré	8.10^{-2}	8.10^{-2}	(0.65, 0.33)

Le dispositif présente une couleur d'émission rouge. Le spectre enregistré en électroluminescence comporte la bande d'émission caractéristique de l'euprium(III) et une très faible émission bleue probablement due à la chaîne conjuguée du polymère (Figure 115). La bande d'émission dans le vert enregistrée en électroluminescence pour ce composé avec la structure multicouche n'est donc pas liée au métallopolymère mais résulte soit d'une émission de Alq_3 , ce qui signifierait qu'il y aurait deux zones de recombinaison des paires e^-/h^+ au sein du dispositif, une dans Alq_3 et une dans la couche émettrice, soit d'une dégradation de la couche de BCP.

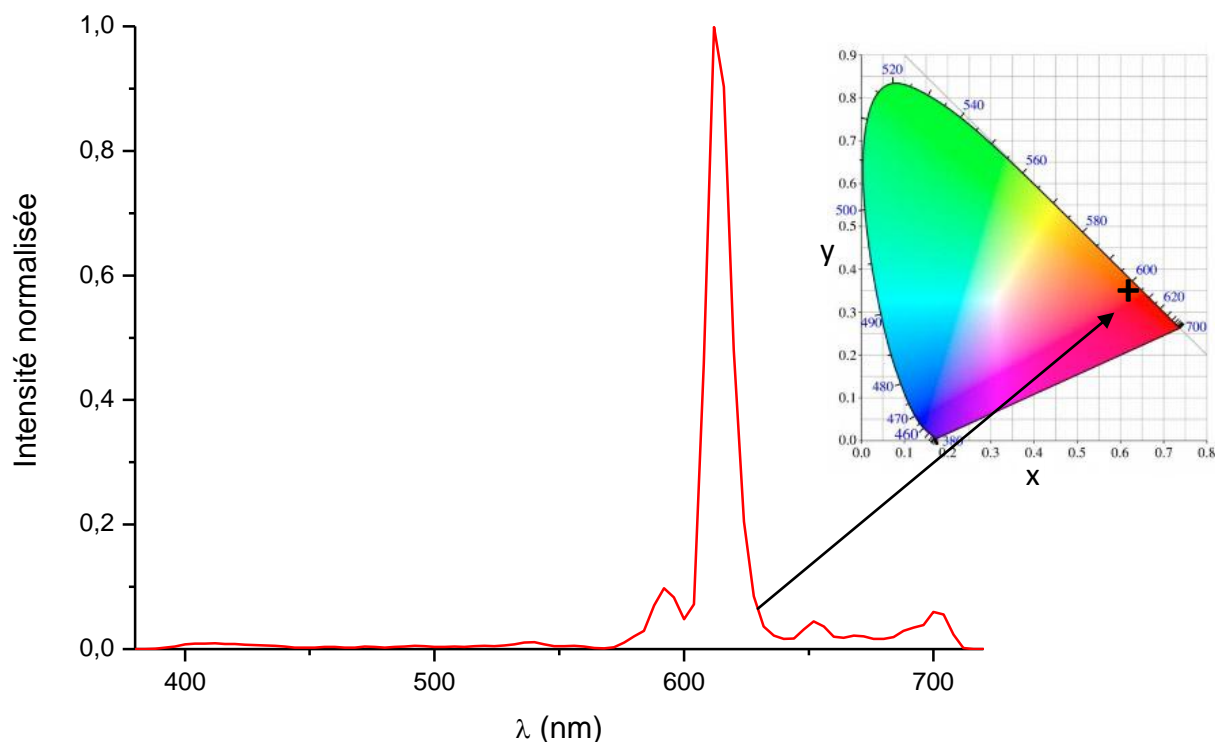


Figure 115 : Spectre d'électroluminescence enregistré pour le métallopolymère de la série 3 dans la diode bicouche

II.4 Structure monocouche avec comme couche émettrice du PVK dopé par le métallopolyimère de la série 3

Dans le but de vérifier si les faibles performances obtenues en dispositif avec les métallopolyimères ne sont pas liées à un taux trop élevé de groupement $\text{Eu}(\text{tta})_3$ au sein du composé et donc à des phénomènes de quenching de la luminescence, nous avons réalisé une couche émettrice constituée de PVK et dopée à 5% en masse par le métallopolyimère. Les macromolécules du métallopolyimère sont ainsi isolées les unes des autres et les interactions entre elles sont minimisées. Le PVK étant réputé pour sa capacité à former de beaux films, il devrait aussi permettre d'améliorer la qualité du dépôt de la couche active. Dans un premier temps, la structure choisie est une structure analogue à celle présentée sur la Figure 103, c'est-à-dire avec uniquement le PEDOT/PSS et la couche émettrice entre les deux électrodes. Les caractéristiques de ce dispositif sont présentées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Caractéristiques de la diode monocouche avec comme couche émettrice du PVK dopé par le métallopolyimère de la série 3

$\lambda_{\text{max}}^{\text{El}}$ (nm)	V_{on} (V)	EQE (%)	L (à 15 mA cm^{-2})	L_{max} (cd m^{-2})	(X,Y)
612	10.0	Trop faible pour être mesuré	$2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	(0.57, 0.32)

La diode réalisée présente une couleur d'émission rouge-orangée. Le spectre enregistré en électroluminescence pour ce dispositif présente la bande d'émission caractéristique de l'euporium(III) dans le rouge et une faible émission dans le bleu liée au PVK (Figure 116). Le dopage du composé dans du PVK n'a pas permis l'obtention d'un dispositif plus performant.

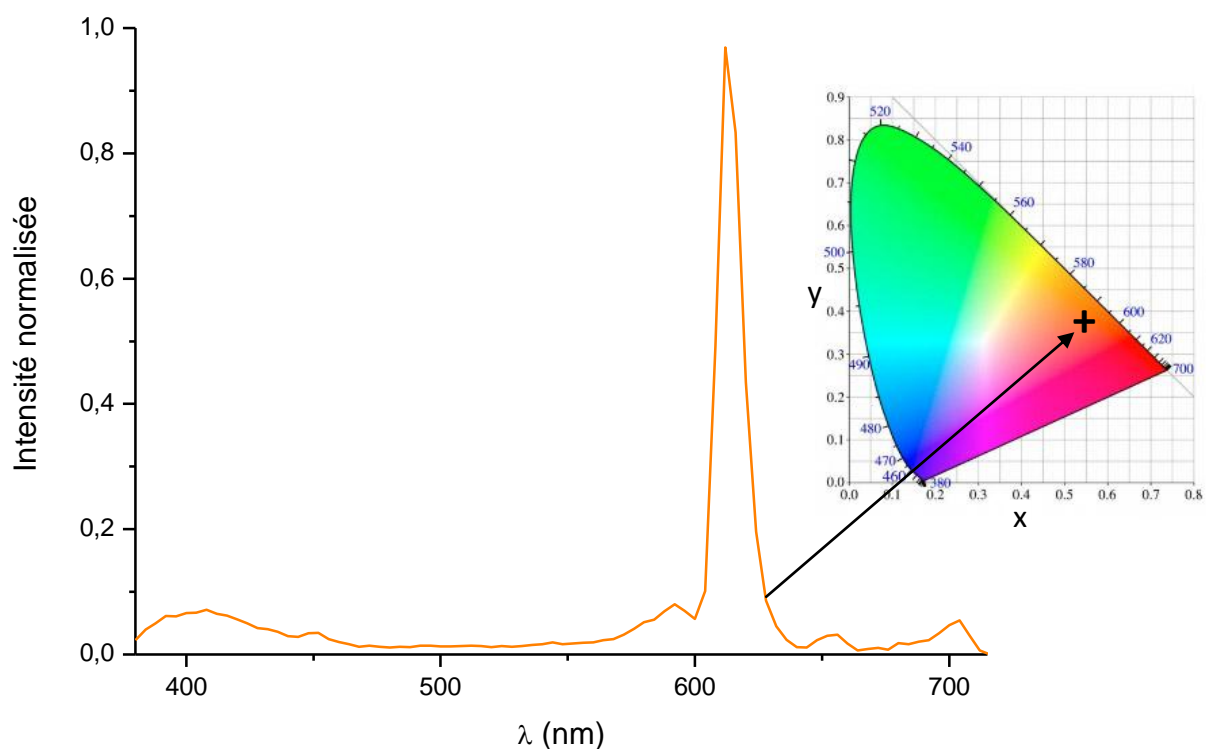


Figure 116 : Spectre d'électroluminescence enregistré pour la diode monocouche avec comme couche émettrice du PVK dopé par le métallopymère de la série 3

II.5 Structure bicouche avec comme couche émettrice du PVK dopé par le métallopymère de la série 3

Afin d'améliorer l'injection des électrons, un deuxième dispositif a été réalisé avec comme couche émettrice le PVK dopé à 5% en masse par le métallopymère. Une structure bicouche analogue à celle présentée sur la Figure 113 a été réalisée toujours en utilisant le TPBI comme transporteur d'électrons. Les caractéristiques de cette diode sont présentées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Caractéristiques de la diode bicouche avec comme couche émettrice du PVK dopé par le métallopymère de la série 3

$\lambda_{\text{max}}^{\text{El}}$ (nm)	V_{on} (V)	EQE (%)	L (à $15 \text{ mA cd}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	L_{max} (cd m^{-2})	(X,Y)
408	9.8	0.09	6.2	15.8	(0.23, 0.10)

La présence de TPBI au sein de la structure de la diode a en effet permis d'améliorer les performances du dispositif. Cependant, la couleur d'émission de la diode a changé, elle est ici violet-blanc. La présence du TPBI a favorisé la recombinaison des charges au sein du PVK plutôt qu'au sein du composé. Par conséquent, le spectre d'électroluminescence enregistré présente une forte émission dans le bleu liée au PVK et une faible émission dans le rouge caractéristique de l'euprécium(III) (Figure 117).

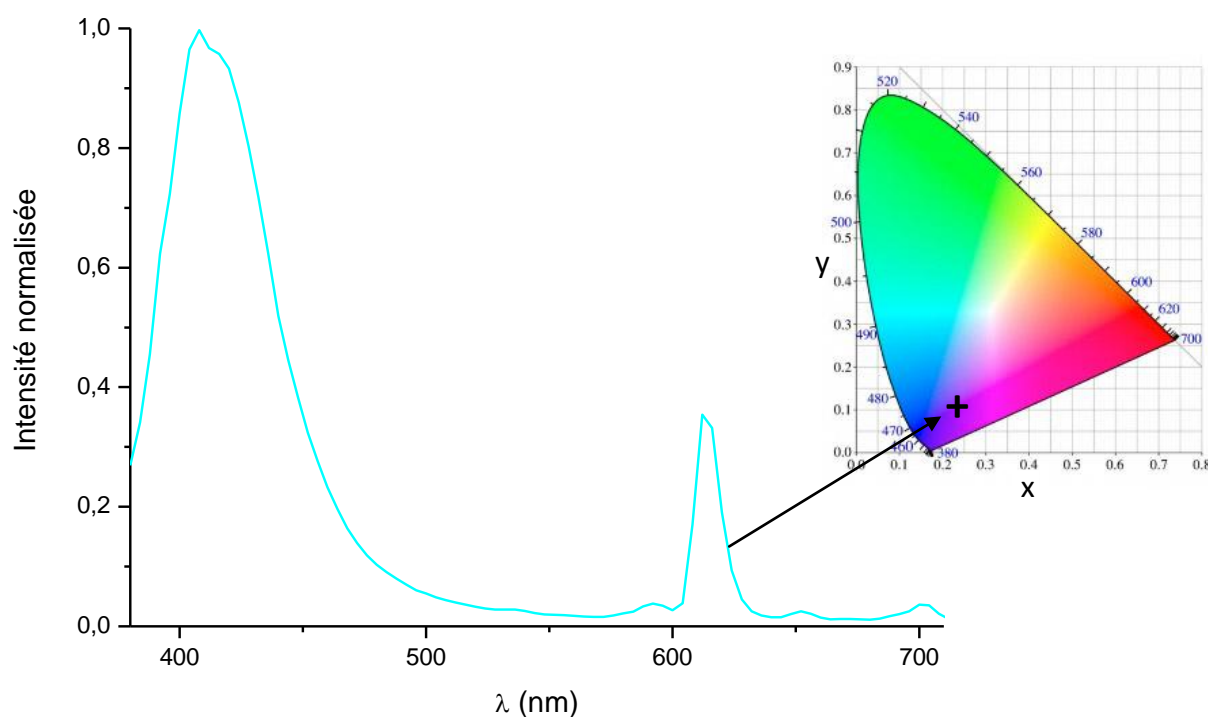


Figure 117 : Spectre d'électroluminescence obtenu avec la diode bicouche avec comme couche émettrice du PVK dopé par le métalopolymère de la série 3

III. Conclusion

Dans la construction des trois diodes polymères ayant une structure simplifiée monocouche, le copolymère comportant un taux de 20% de carbazole fonctionnalisé nous a permis la réalisation d'un dispositif plus performant qu'avec le polyfluorène. Or, des trois polymères testés, c'est celui qui présente le rendement quantique de photoluminescence le moins élevé. Ces résultats peuvent s'expliquer par la présence des groupements pendants transporteurs d'électrons qui favorisent la recombinaison des paires e^-/h^+ au sein du composé.

Afin d'améliorer les performances décevantes obtenues avec cette première structure simplifiée, une diode multi-couche a été construite dans le but de favoriser et d'augmenter l'injection des électrons au sein du dispositif et de la couche émettrice. Comme le niveau LUMO de la couche bloqueuse de trou, le BCP, est assez éloigné de celui du copolymère, cette structure n'a pas permis d'obtenir de meilleures performances. La barrière énergétique à franchir entre les deux composés est trop importante pour que l'injection des électrons dans la couche active soit facilitée. En revanche, cette configuration a permis d'éviter la dégradation du polymère et la formation de groupements fluorénone, puisque nous avons obtenu une diode émettant dans le bleu.

Les diodes monocouches réalisées avec les métallopolyères n'ont pas fonctionné à cause d'un problème d'interface entre le métal de la cathode et l'euporium des groupements $\text{Eu}(\text{tta})_3$. Une diode multicouche a donc été réalisée à partir de ces composés mais les spectres d'électroluminescence présentent tous une bande d'émission dans le vert très intense. Afin de déterminer la provenance de cette bande et de préciser si celle-ci était liée au métallopolyère ou à l' Alq_3 , une diode bicouche a été construite en utilisant cette fois-ci le TPBI comme transporteur d'électrons. Cette diode présente une couleur d'émission dans le rouge et le spectre d'électroluminescence obtenu révèle la bande d'émission caractéristique de l'euporium(III). Cette structure confirme que nous avons synthétisé un composé polymérique qui présente en électroluminescence les propriétés d'émission d'un complexe d'euporium(III), réalisant ainsi un des buts principaux de ce travail.

Des études ont ensuite été menées pour comprendre les performances décevantes des dispositifs obtenus à partir des métallopolyères, notamment en réalisant une diode dans laquelle la couche émettrice est constituée de PVK dopé à 5% par un de nos composés. Mais les résultats n'ont pas été concluants et la structure des dispositifs reste à optimiser.

Conclusions et perspectives

Les synthèses de trois nouvelles séries de polymères conjugués ont été réalisées. Ces polymères sont des polyfluorènes comportant un taux variable de carbazole ou de carbazole fonctionnalisé par un motif benzimidazole-pyridine, et un polymère alterné de fluorène et de carbazole fonctionnalisé ou non. Les rendements ont été optimisés pour atteindre des valeurs de 60 à 90%. Les analyses élémentaires et la spectroscopie de RMN ont confirmé que la structure de ces polymères est bien celle escomptée, avec des taux maîtrisés de motifs carbazoles insérés dans leur chaîne. Les analyses ATG montrent que ces polymères présentent une grande stabilité thermique, avec des températures de décomposition comprises entre 356°C et 420°C. Les caractérisations par chromatographie d'exclusion révèlent que ces polymères sont constitués de macromolécules de tailles homogènes, les indices de polydispersité étant tous situés entre 1,1 et 2,7.

Les synthèses de deux métallopolymères ont également été réalisées avec succès en coordonnant le complexe $\text{Eu}(\text{tta})_3$ au groupe benzimidazole-pyridine attaché au carbazole. Les diagrammes des mesures d'ATG montrent deux pertes de masses à des températures bien distinctes : une première due à la dégradation des ligands β -dicétonates des groupements $\text{Eu}(\text{tta})_3$ et une deuxième intervenant à une température plus élevée, relative à la rupture des groupes alkyles greffés sur les motifs aromatiques de la chaîne conjuguée. Les caractérisations par chromatographie d'exclusion stérique confirment également que des groupements ont bien été coordonnés au sein de ces composés puisque les métallopolymères ont des masses molaires moyennes en nombre plus élevées que les polymères conjugués ayant servi à leur synthèse.

Les études photophysiques ont montré que les composés synthétisés présentent des propriétés d'émission intéressantes. Ainsi tous les polymères conjugués sont des émetteurs bleus performants. D'une part nous notons l'absence d'une bande d'émission dans le vert qui est souvent observée avec les polymères comportant des groupements fluorènes. Et d'autre part, les rendements quantiques de photoluminescence de ces polymères sont élevés puisqu'ils sont tous compris en solution entre 50 et 100%. Le polymère le plus intéressant est le copolymère ayant un taux de carbazole égal à 20%, avec un rendement quantique de photoluminescence de 100% en solution et supérieur à 50% en film mince.

Les études de photoluminescence sur les métallopolymères montrent que ces composés présentent deux bandes d'émission structurées dans le bleu et dans le rouge. Les rendements quantiques de photoluminescence mesurés en solution sont assez élevés, 62 et 31%, mais demeurent moins bons que ceux de 80 et 66% obtenus pour les polymères conjugués qui ont servi à leurs synthèses.

Des études par AFM ont confirmé les résultats obtenus en photoluminescence. Les films réalisés à partir des polymères conjugués ne présentent pas d'agrégats ou de structures fibreuses, qui sont généralement des signes de phénomènes de π -stacking nuisibles à leurs propriétés d'émission. De plus, les dépôts réalisés à partir de ces composés présentent une surface particulièrement lisse et une faible rugosité évaluée à 0,3 nm pour un film de 90 nm d'épaisseur. En revanche, les images AFM révèlent la présence de trous de quelques nanomètres de profondeur dans les films.

Les films réalisés avec les métallopolymères présentent une rugosité plus élevée que celle des polymères conjugués. Des études plus approfondies, notamment sur des films déposés sur du PEDOT/PSS permettraient de mieux comprendre l'arrangement différent de ces composés.

La réalisation de diodes monocouches de structure simplifiée a permis de rendre compte de l'influence de la présence des groupements transporteurs d'électrons sur les performances des polymères en dispositif. Trois diodes ont ainsi été réalisées et c'est le copolymère avec un taux de carbazole fonctionnalisé de 20% qui a permis d'obtenir le dispositif le plus performant. Or, des trois polymères expérimentés, c'est celui qui a le rendement quantique de photoluminescence le moins élevé. Ce résultat s'explique par la présence des groupements benzimidazoles-pyridines qui favorisent une meilleure recombinaison des paires e^-/h^+ au sein de la couche émettrice.

La réalisation d'une diode de structure bi-couche avec le métallopolymère ayant un taux de carbazole de 20% et le TPBI comme transporteur d'électrons a permis l'obtention d'un dispositif émettant dans le rouge. Le spectre d'électroluminescence de cette diode comporte la bande d'émission caractéristique de l'euporium(III). Nous avons ainsi réussi à synthétiser un composé polymérique présentant en électroluminescence les propriétés d'émission d'un complexe d'euporium (III), réalisant un des objectifs principaux de notre travail.

Dans la suite de ces recherches, des mesures d'électrochimie pourront être réalisées pour déterminer les niveaux HOMO et LUMO des polymères et métallopolymères, afin d'améliorer leurs performances dans les dispositifs. Elles permettront d'adapter au mieux le choix de la couche bloqueuse de trous ou de la couche transportrice d'électrons par rapport aux niveaux de ces composés. Elles donneront également des renseignements sur l'influence des groupements benzimidazoles-pyridines sur les niveaux des polymères obtenus.

Des mesures de mobilité de charges sur des transistors pourront également rendre compte de l'influence des différents groupements présents au sein des polymères sur leurs propriétés de conduction.

Enfin, d'autres structures de dispositifs pourront être expérimentées afin d'améliorer les performances déjà obtenues.

Partie expérimentale

I Méthodes :

I.1 Analyses élémentaires (AE)

Les analyses élémentaires des composés organiques ont été effectuées au Service de microanalyse de l'Institut de chimie des substances naturelles (ICSN) de Gif-sur-Yvette. Les complexes de lanthanides et les métallopolymères ont été analysés par le Service central d'analyse du CNRS de Solaize.

I.2 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de RMN du proton des composés moléculaires ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker DPX 200. Ceux des polymères ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 300. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane ($\delta = 0$).

I.3 La chromatographie d'exclusion stérique (SEC ou GPC)

Par chromatographie d'exclusion stérique, la séparation des différentes macromolécules constituant le polymère s'effectue en fonction de leur volume hydrodynamique. Plus les molécules de l'échantillon sont de petites tailles et plus leur volume hydrodynamique est faible, plus elles seront retenues par la colonne chromatographique et plus leur temps de rétention sera élevé. A l'inverse, les macromolécules de grandes tailles sortiront plus rapidement de la colonne et se trouveront au début du chromatogramme (Figure 118).

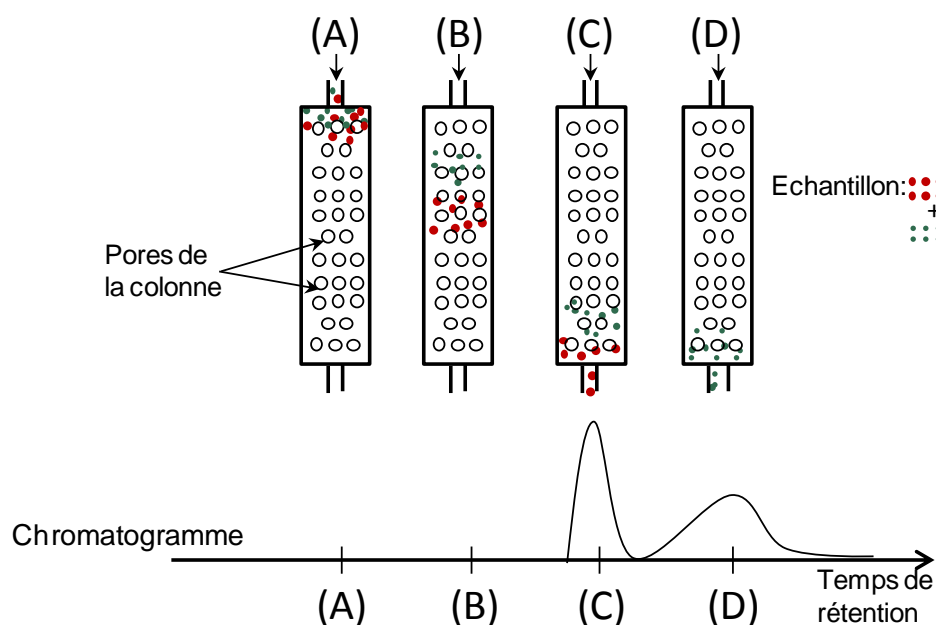


Figure 118 : Séparation par exclusion stérique

L'équipement SEC utilisé ici est un appareil Malvern Discotek GPC/SEC muni d'un détecteur UV et d'un détecteur par variation d'indice de réfraction. M_n (Equation 1) et M_w (Equation 2) ont été déterminés dans le THF en utilisant le polystyrène comme standard. Une représentation du dispositif est donnée Figure 119.

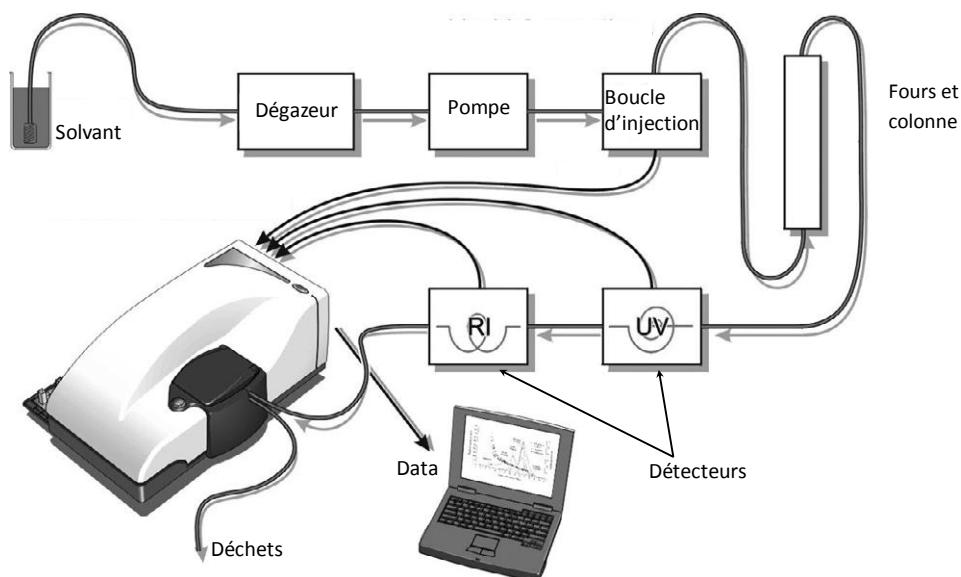


Figure 119 : Schéma de l'équipement SEC

La chromatographie d'exclusion stérique permet d'obtenir la masse molaire en nombre du polymère M_n , sa masse molaire en masse M_w et son indice de polydispersité I (Equation 3).

La masse molaire en nombre du polymère M_n correspond à la masse totale de l'échantillon m sur le nombre de macromolécules n présentes au sein de celui-ci :

$$M_n = \frac{m}{n} \text{ avec } n = \sum n_i \text{ et } m = \sum n_i M_i \quad \text{Equation 2}$$

Où n_i est le nombre de macromolécules de l'échantillon de masse M_i .

M_n permet d'avoir une indication sur la distribution en masse des macromolécules qui composent l'échantillon.

M_w donne une évaluation assez précise de la quantité de constituants de masse molaire élevée.

Elle est obtenue en effectuant la somme pondérée des masses molaires des différentes espèces de macromolécules présentes affectées d'un coefficient w_i :

$$M_w = w_i M_i \text{ avec } w_i = \frac{m_i}{m} \text{ et } m_i = n_i M_i \quad \text{Equation 3}$$

L'indice de polydispersité rend compte de la distribution des masses molaires des différentes macromolécules au sein du polymère. Pour un polymère parfait, où toutes les macromolécules auraient la même longueur (et donc même masse molaire), I serait égal à 1.

Il est obtenu de la manière suivante :

$$I = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{Equation 4}$$

I.4 Mesures de photoluminescence

Les spectres de luminescence ont été enregistrés sur un spectromètre Horiba Jobin Yvon Fluoromax4. Les mesures des rendements de photoluminescence en solution et sur film mince ont été réalisées sur un spectromètre Horiba Jobin Yvon Fluorolog3 équipé d'une sphère d'intégration.

Le rendement de photoluminescence est défini par le rapport entre le nombre de photons émis par l'échantillon sur le nombre de photons absorbés par ce dernier (Equation 5) [¹³⁷].

$$\varphi = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} \quad \text{Equation 5}$$

Les mesures de luminescence se déroulent ici dans trois configurations différentes, la configuration **a** où la sphère du spectromètre est vide (en l'absence d'échantillon), la configuration **b** où l'échantillon est présent dans la sphère mais dans une position où le faisceau laser du spectromètre ne l'atteint pas directement et enfin la configuration **c** où l'échantillon est excité directement par le faisceau lumineux (position d'enregistrement classique pour un spectre de photoluminescence). Dans le cas **b**, la fraction μ correspond à la quantité de lumière émise par le laser du spectromètre déviée sur l'échantillon analysé et absorbée par ce dernier. Dans la position **c**, la quantité de lumière traversant l'échantillon et absorbée par ce dernier est appelée A. (1-A) correspond à la quantité de rayons déviés ou transmis, non absorbés par l'échantillon. La, Lb et Lc sont respectivement les quantités de photons émis par le laser et présents au sein de la sphère pour les cas a, b et c. Ces trois termes sont définis par les équations 6 et 7.

$$L_b = L_a (1 - \mu) \quad \text{Equation 6}$$

$$L_c = L_a (1 - A)(1 - \mu) \quad \text{Equation 7}$$

Ainsi à partir des équations 6 et 7, il est possible de déterminer le coefficient d'absorption A de l'échantillon (Equation 8).

$$A = (1 - \frac{L_c}{L_b}) \quad \text{Equation 8}$$

Les termes Pb et Pc correspondent respectivement à la quantité de photons réémise par l'échantillon dans les configurations b et c après avoir absorbé une partie des photons présents dans la sphère. La lumière émise par l'échantillon qui est due à l'absorption de rayons collimatés intervient dans l'expression du terme Pc et correspond au terme ϕLaA . Ainsi la combinaison de la quantité de photons absorbés en position c (Lc) et de la quantité de photons émis par l'échantillon en position c (Pc) est donnée par l'Equation 9.

$$L_c + P_c = (1-A)(L_b + P_b) + \phi LaA \quad \text{Equation 9}$$

De cette dernière équation, il est possible d'extraire l'expression du rendement de photoluminescence (Equation 10).

$$\phi = \frac{P_c - (1-A)P_b}{LaA} \quad \text{Equation 10}$$

Pratiquement, la mesure des termes Pc et Pb consiste dans un premier temps à enregistrer les spectres d'émission du composé analysé dans les positions **b** et **c**. Le nombre de photons émis par le composé dans chacune des configurations est ensuite évalué en calculant l'aire située sous la bande d'émission du spectre enregistré.

Le principe est légèrement analogue pour les termes La, Lb et Lc. Dans les positions **a**, **b** et **c**, un spectre d'émission est enregistré dans une gamme de longueurs d'onde proche de la longueur d'onde choisie pour exciter le composé lors de l'enregistrement des deux spectres d'émission précédents. Typiquement, si la longueur d'onde d'excitation choisie est de 380 nm, le spectre est enregistré entre 370 et 390 nm. Ces spectres permettent d'évaluer le nombre de photons émis par le laser du spectromètre présents dans la sphère d'intégration et non absorbés par l'échantillon pour les cas où celui-ci se trouve dans la sphère. De même que précédemment, c'est l'aire sous la bande d'émission enregistrée qui est évaluée.

La Figure 120 montre les spectres enregistrés pour les différents termes La, Lb, Lc, Pb et Pc pour un film de 90 nm d'épaisseur réalisé par spin coating sur une lame de verre à partir d'une solution de polyfluorène.

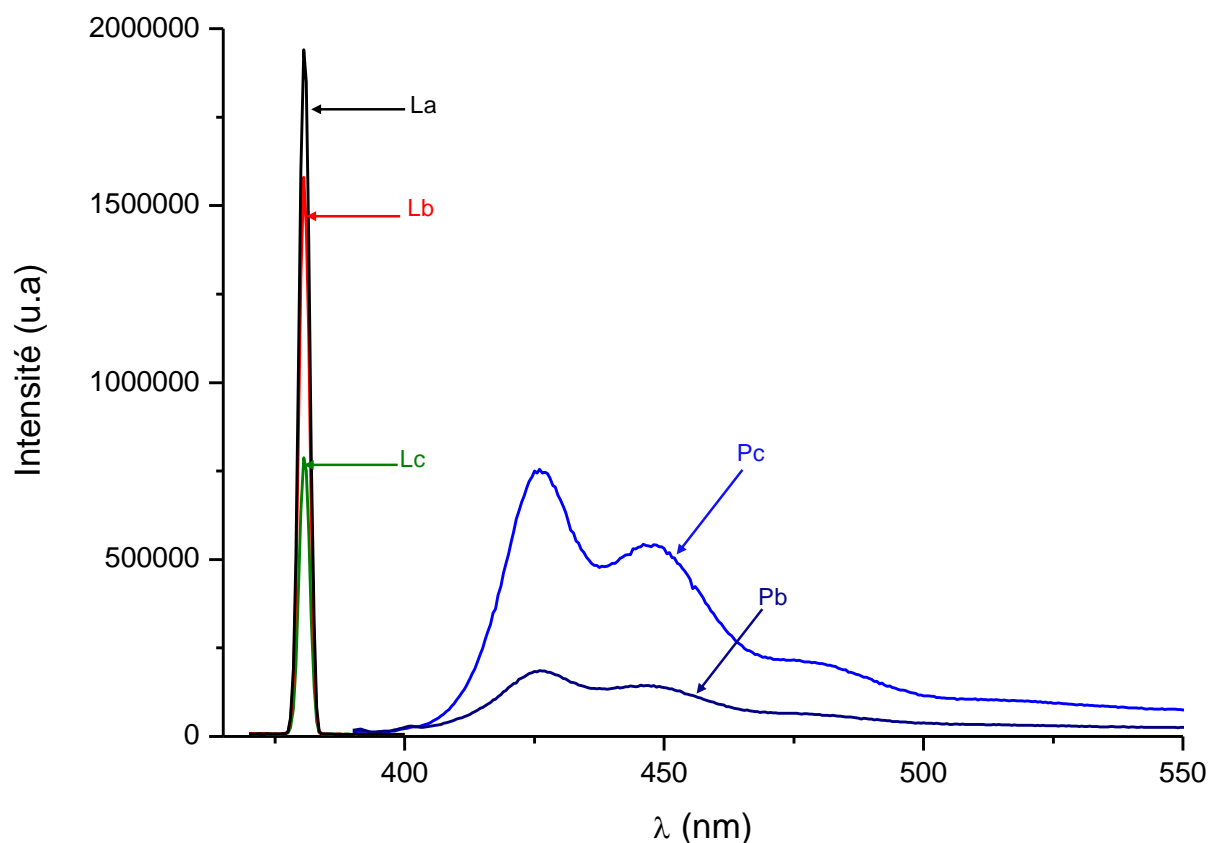


Figure 120 : Procédure de mesures d'un rendement de photoluminescence

I.5 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les mesures de DSC ont été effectuées sur un calorimètre Q10 (TA Instruments) avec une rampe de chauffe de 10 °C/min sous atmosphère d'azote. Les données reportées ont été déterminées sur la deuxième montée en température.

I.6 Analyses thermogravimétriques (TGA)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil Netzsch STA 409 PC Luxx® analyzer sous flux d'azote.

I.7 Mesures d'épaisseur

Les mesures d'épaisseur de film ont été faites sur un profilomètre Dektak (Chapitre IV Paragraphe III).

I.8 Microscopie à force atomique (AFM)

Les images AFM ont été réalisées avec un microscope scanning probe PSIA XE-100 sur des films minces de 100 nm d'épaisseur déposés sur du verre.

II Réactifs et solvants:

Les réactifs commerciaux ont été utilisés sans purification préalable. Le 2-(2-pyridyl)benzimidazole, le 3,6-dibromocarbazole, la 2,2'-bipyridine, le nitrate d'euporium pentahydraté, l'acétate de palladium, la *tri-p*-tolylphosphine, le 9,9-dihexyl-2,7-dibromofluorène, le bromobenzène et l'ester d'acide phénylboronique proviennent de chez Aldrich. Le 2-thénoyltrifluoroacétone, l'acide 2,7-diboronique de 9,9-di-*n*-hexylfluorène, le bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0) et le *cis,cis*-1,5-cyclooctadiène viennent eux de chez Alfa Aesar.

Le THF a été fraîchement distillé sur le mélange benzophénone/sodium. Le DMF et le chloroforme ont été séchés respectivement sur du sodium et sur de l'anhydride phosphorique et distillés avant utilisation. Le toluène a été acheté chez Aldrich et a été dégazé sous flux d'argon pendant une demi-heure avant utilisation. Les solvants de qualité spectroscopique proviennent également de chez Aldrich.

III Synthèses et caractérisations :

III. 1 Monomère et ligand :

III.1.1. Le 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole

III.1.1.a. Le 3,6-dibromo-9-(4'-bromobutyle)carbazole (1**)**

Le 3,6-dibromo-9-(4'-bromobutyl)carbazole est un des intermédiaires réactionnels utiles à l'obtention du ligand ambipolaire souhaité. Le 3,6-dibromocarbazole réagit avec le 1,4-dibromobutane en présence d'hydruure de sodium pour donner le 3,6-dibromo-9-(6'-bromobutyl)carbazole (Figure 121).

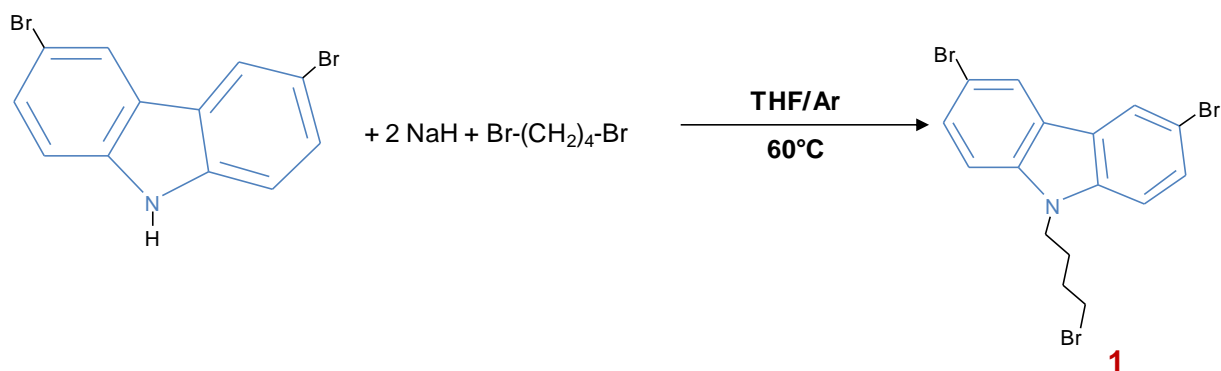


Figure 121 : Synthèse du 3,6-dibromo-9-(6'-bromobutyle)carbazole (1)

En boîte à gants, 2g (6,2 mmol) de 3,6-dibromocarbazole sont dissous dans 20 mL de THF anhydre. 295 mg (12,3 mmol) d'hydruure de sodium sont ensuite ajoutés par faibles quantités à la solution. L'ajout de ce composé provoque un fort dégagement gazeux lié à la formation de dihydrogène, entraîné par la déprotonation du 3,6-dibromocarbazole. 2,2 mL (18,5 mmol) de 1,4-dibromobutane sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel à l'aide d'une seringue. L'injection se fait sous flux d'argon. La réaction est effectuée sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 h et porté à reflux. L'excès de NaH est ensuite éliminé par filtration. Une extraction par le dichlorométhane est réalisée sur le filtrat. La phase organique est séchée à l'aide de sulfate de magnésium et le solvant est évaporé sous vide après filtration. Enfin, le produit final (**1**) est obtenu par recristallisation dans l'éthanol. Le composé synthétisé est un solide beige obtenu avec un rendement de 49%. La synthèse de ce composé est également décrite dans la littérature [¹³⁸,¹³⁹], mais les modes opératoires présentés étant plus complexes que celui explicité ici, ils n'ont pas été envisagés. Afin d'essayer d'améliorer le rendement de synthèse de ce composé, la réaction a également été réalisée en utilisant le *tert*-butoxide de potassium à la place de l'hydruure de sodium. Mais le rendement dans ces conditions s'est révélé être inférieur.

Ce composé a été caractérisé par RMN ¹H. Le spectre du 3,6-dibromo-9-(4'-bromobutyl)carbazole a été enregistré dans du chloroforme deutéré: 8,10 ppm (d, 2H, ⁴J=1,8 Hz, H1 et H4), 7,54 ppm (dd, 2H, ³J=8,7 Hz ⁴J=1,8 Hz, H2 et H5), 7,23 ppm (d, 2H, ³J=8,7 Hz, H3 et H6), 4,25 ppm (t, 2H, ³J=6,3 Hz, H7 et H8), 3,36 ppm (t, 2H, ³J=6,3 Hz, H13 et H14), 1,93 ppm (m, 4H, H9, H10, H11 et H12). Le signal situé à 1,56 ppm sur le spectre correspond à la présence d'eau dans CDCl₃.

I.1.1.b Synthèse du 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole (2)

Le 3,6-dibromo-9-(6'-bromobutyl)carbazole réagit avec le 2-(2-pyridyl)benzimidazole en présence de soude pour former le 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole (Figure 122).

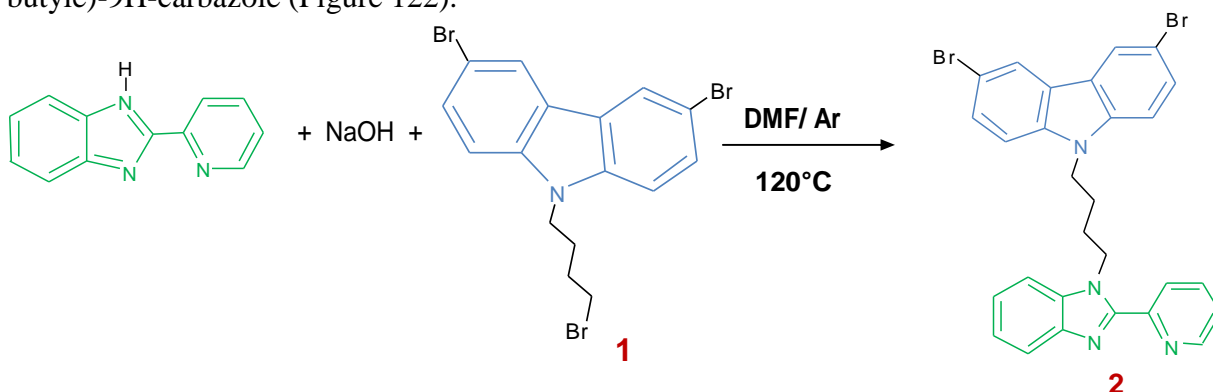


Figure 122 : Synthèse du 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole (2)

La synthèse de ce composé est effectuée sous atmosphère inerte. 369 mg (1,89 mmol) de 2-(2-pyridyl)benzimidazole sont préalablement dissous dans 20 mL de DMF anhydre. 113 mg (2,84 mmol) d'hydroxyde de sodium puis 870 mg (1,89 mmol) de 3,6-dibromo-9-(6'-bromobutyl)carbazole sont ajoutés au milieu réactionnel qui est porté à reflux et agité pendant 12 heures. Une extraction par le dichlorométhane est ensuite réalisée. La phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium. Une partie du solvant de la phase organique est évaporée sous vide après filtration et le composé recristallise à froid dans une solution très concentrée ; il est obtenu avec un rendement de 74 %.

Le rendement global comprenant les deux étapes de synthèse présentées précédemment est de 47%.

Le spectre de RMN ^1H du composé 2 a été enregistré dans le chloroforme deutéré. Il met en évidence la présence de deux groupes de signaux : ceux des atomes d'hydrogènes de la chaîne alkyle et les signaux des atomes d'hydrogène aromatiques du carbazole et du groupement pyridyl-benzimidazole : 8,54 ppm (d, 1H, $^4J = 4,8$ Hz, Py-H), 8,43 ppm (d, 1H, $^3J = 7,9$ Hz, Py-H) 8,10 ppm (d, 2H, $^4J = 1,8$ Hz, H1 et H4), 7,87 ppm (td, 2H, Py-H) 7,54 ppm (dd, 2H, $^3J = 8,7$ Hz $^4J = 1,8$ Hz, H2 et H5), 7,39 ppm (m, 4H, Ar-H) 7,23 ppm (d, 2H, $^3J = 8,7$ Hz, H3 et H6), 4,80 ppm (t, 2H, $^3J = 6,3$ Hz, H13 et H14), 4,25 ppm (t, 2H, $^3J = 6,3$ Hz, H7 et H8), 1,93 ppm (m, 4H, H9, H10, H11 et H12). [¹³²]

L'analyse élémentaire (AE) de ce composé donne les résultats suivants:

AE : Calculé pour $C_{28}H_{22}Br_2N_4$: C 58,56% H 3,86% N 9,76%

Trouvé : C 58,78% H 4,01% N 10,35%

III.1.2 Le 3,6-dibromo-9-hexyle-9H-carbazole (3)

Le 3,6-dibromocarbazole réagit avec le 1-bromohexane en présence d'hydruide de sodium pour former le 3,6-dibromo-9-hexyle-9H-carbazole (Figure 123).

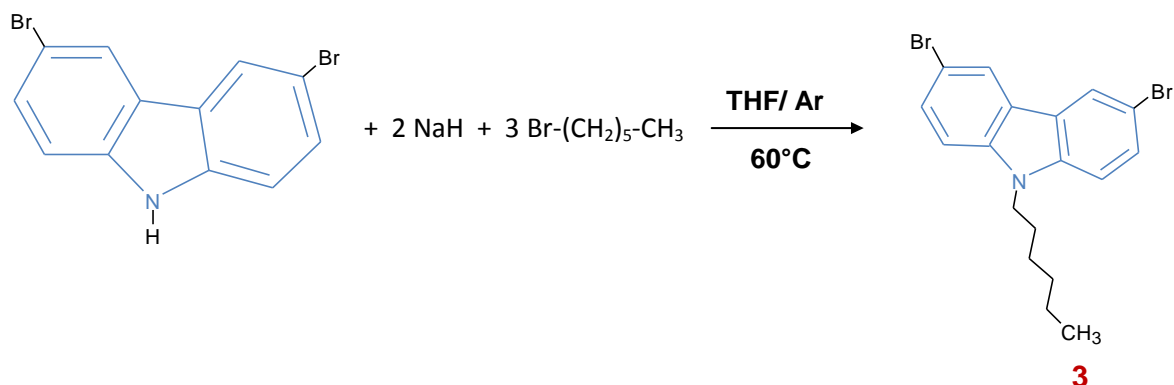


Figure 123 : Synthèse du 3,6-dibromo-9-hexyle-9H-carbazole (3)

En boîte à gants, 1,5g (4,6 mmol) de 3,6-dibromocarbazole sont dissous dans 15 mL de THF anhydre. 221 mg (9,2 mmol) d'hydruide de sodium sont ensuite ajoutés par faibles quantités à la solution afin d'éviter un dégagement gazeux trop violent lié à la formation de dihydrogène, causé par la déprotonation du 3,6-dibromocarbazole. 1,7 mL (13,8 mmol) de 1-bromohexane sont ensuite injectés au milieu réactionnel sous flux d'argon. La réaction est effectuée sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité pendant 12 h et porté à reflux à une température de 65°C. L'excès de NaH est ensuite éliminé par filtration. Une extraction par le dichlorométhane est réalisée sur le filtrat. La phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium et le solvant est évaporé sous vide. Le composé obtenu se présente sous la forme de cristaux beige foncé. Le rendement est de 60%.

Le spectre de RMN ¹H du 3,6-dibromo-9-(6'-bromobutyle)carbazole a été enregistré dans le chloroforme deutéré : 8,10 ppm (d, 2H, ⁴J = 1,8 Hz, H1 et H4), 7,54 ppm (dd, 2H, ³J = 8,7 Hz ⁴J = 1,8 Hz, H2 et H5), 7,23 ppm (d, 2H, ³J = 8,7 Hz, H3 et H6), 4,25 ppm (t, 2H, ³J = 6,3 Hz, H7 et H8), 2,1 ppm (t, 2H, ³J = 6,3 Hz, H15 et H16), 1,93 ppm (m, 6H, H9, H10, H11, H12, H13, H14), 0,8 ppm (m, 3H, H17, H18, H19). Le signal situé à 1,56 ppm sur le spectre correspond à la présence d'eau dans le solvant.

III. 2 Les complexes de lanthanides

III.2.1 Le tris(2-thényltrifluoroacétonato) bis aquo europium(III) : $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (**4**)

Le chlorure d'euprium hexahydraté réagit avec la 2-thényltrifluoroacétone (Htta) en présence d'hydroxyde de sodium pour donner le complexe $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ (Figure 124).

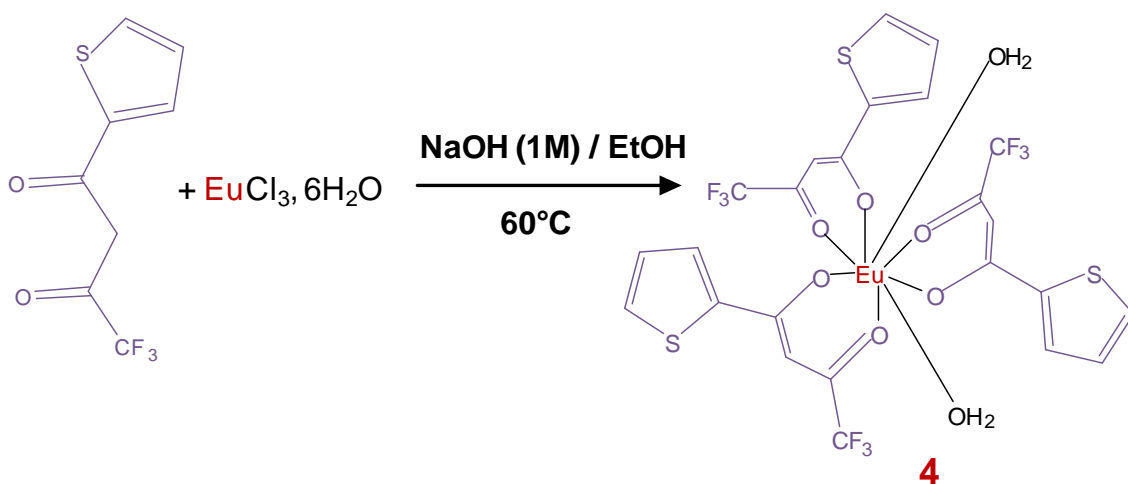


Figure 124 : Synthèse du tris(2-thényltrifluoroacétonato) europium(III) dihydrate (4**)**

1g de Htta (4,5 mmol) est dissous dans 20 mL d'éthanol absolu. 4,5 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ sont ajoutés au milieu réactionnel afin de permettre la déprotonation de la β -dicétone. Le mélange est ensuite agité pendant une heure. 550 mg de chlorure d'euprium hexahydraté (1,5 mmol) sont dissous dans 50 mL d'eau distillée. Cette solution est ajoutée lentement à la solution de β -dicétonate. Le mélange réactionnel est enfin agité pendant 12 heures à 60 °C. Un précipité de couleur jaune pâle se forme. Il est récupéré par filtration puis séché sous vide. Le rendement est de 71%.

DSC : Température de transition de phase : 59°C

ATG : Température de décomposition (T_d) : 162,5°C

III.2.2 Le tris(nitrato) {3,6-Dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole} europium(III): $[Eu(NO_3)_3L]$ (**5**)

Le tris(nitrato) {3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole} europium(III) est formé par réaction entre le composé **2** et le nitrate d'euprium pentahydraté (Figure 125).

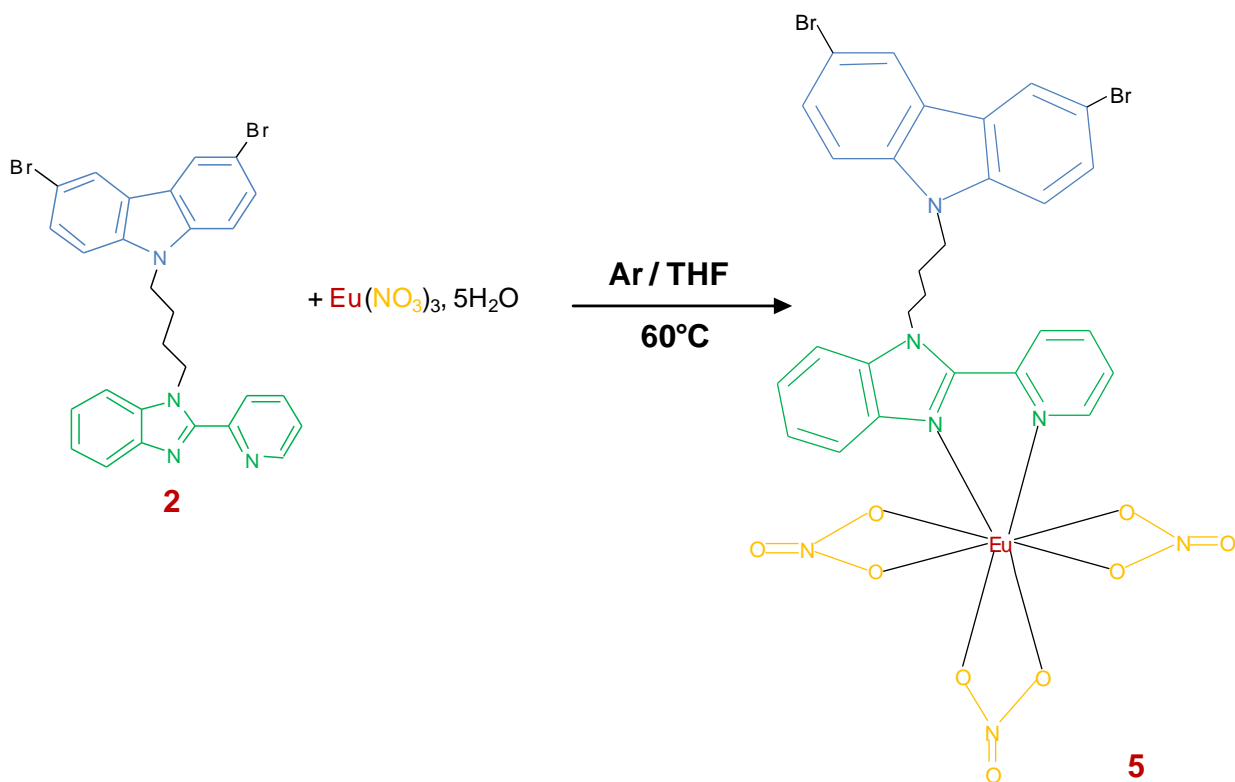


Figure 125 : Synthèse du tris(nitrato) {3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole} europium(III) (5)

En boîte à gants, une solution de 10 mL de THF anhydre contenant 136 mg de 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole (0,236 mmol) est préparée. Une solution de 121 mg de nitrate d'euprium pentahydraté (0,284 mmol) dans 5 mL de THF anhydre est ajoutée goutte à goutte. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant une nuit et porté à 60 °C. Le composé est précipité par ajouts successifs de quelques millilitres de pentane au milieu réactionnel. Il est récupéré par filtration puis séché sous vide et obtenu avec un rendement de 60%. Le solide isolé est de couleur jaune pâle.

III.2. 3 Le tris(2-thénoyltrifluoroacétonato) {3,6-Dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole} europium(III): [Eu(tta)₃L](6)

Le tris(2-thénoyltrifluoroacétonato){3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole} europium(III) est obtenu par réaction entre le composé **4** et le composé **2** dans le THF sous atmosphère inerte (Figure 126).

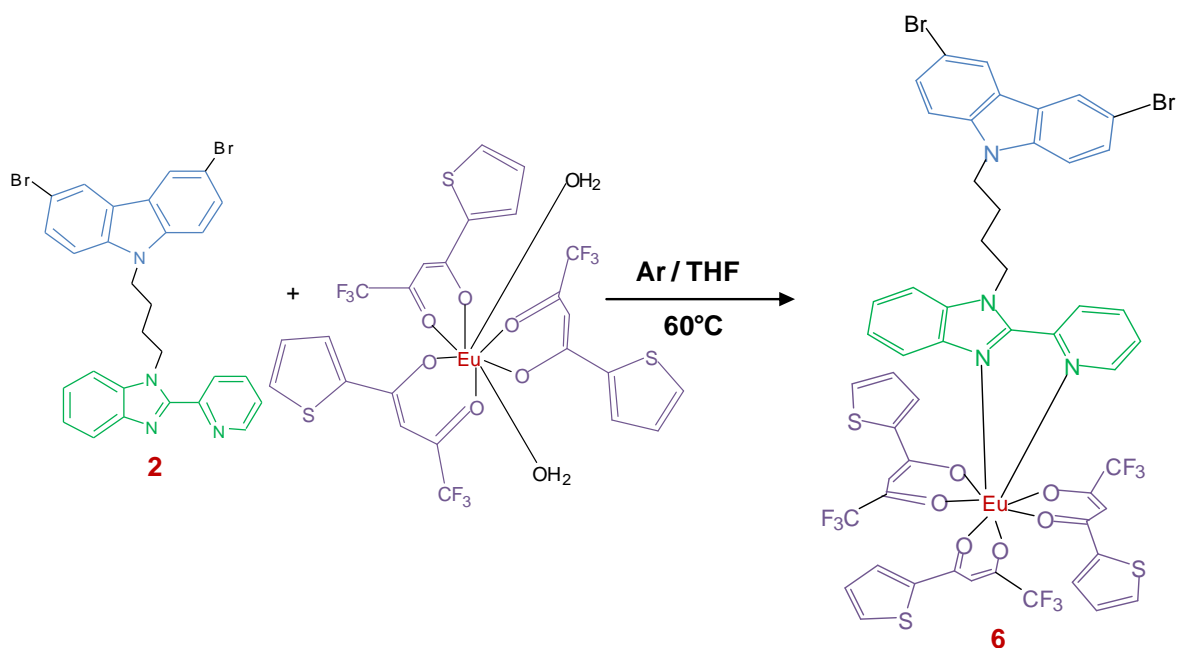


Figure 126 : Synthèse du complexe $\text{Eu(tta)}_3\text{L}$ (6)

En boîte à gants, une solution de 1 g (1,16 mmol) du complexe $\text{Eu(tta)}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ dans 10 mL de THF anhydre est ajoutée lentement à une solution de 0,67 g de 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl)-benzimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole (1,16 mmol) dans 5 mL de THF anhydre. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 12 heures à 60°C . Des ajouts successifs de quelques millilitres de pentane entraînent la formation d'un précipité qui est récupéré par filtration puis séché sous vide. Le composé obtenu est une poudre de couleur beige clair et le rendement de la réaction est de 51%.

Le complexe a été caractérisé par analyse élémentaire.

AE : Calculé pour: $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{EuF}_9\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_3$: C, 44.94%; H, 2.47% ; N, 4.03%

Trouvé: C, 44.95%; H, 2.34%; N, 4.03%

DSC: T_g : Non mesurée

ATG : T_d : 309°C

III.2. 4 Le tris(acétylacétonato) {3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridin-2-yl-benzoimidazol-1-yl)-butyl)-9H-carbazole} terbium(III): [Tb(acac)₃L] (7)

Ce complexe est obtenu par réaction entre le tris(acétylacétonato) bis aquo terbium(III) (Aldrich) et le 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole, dans des conditions similaires à celles présentées pour le composé précédent (Figure 127).

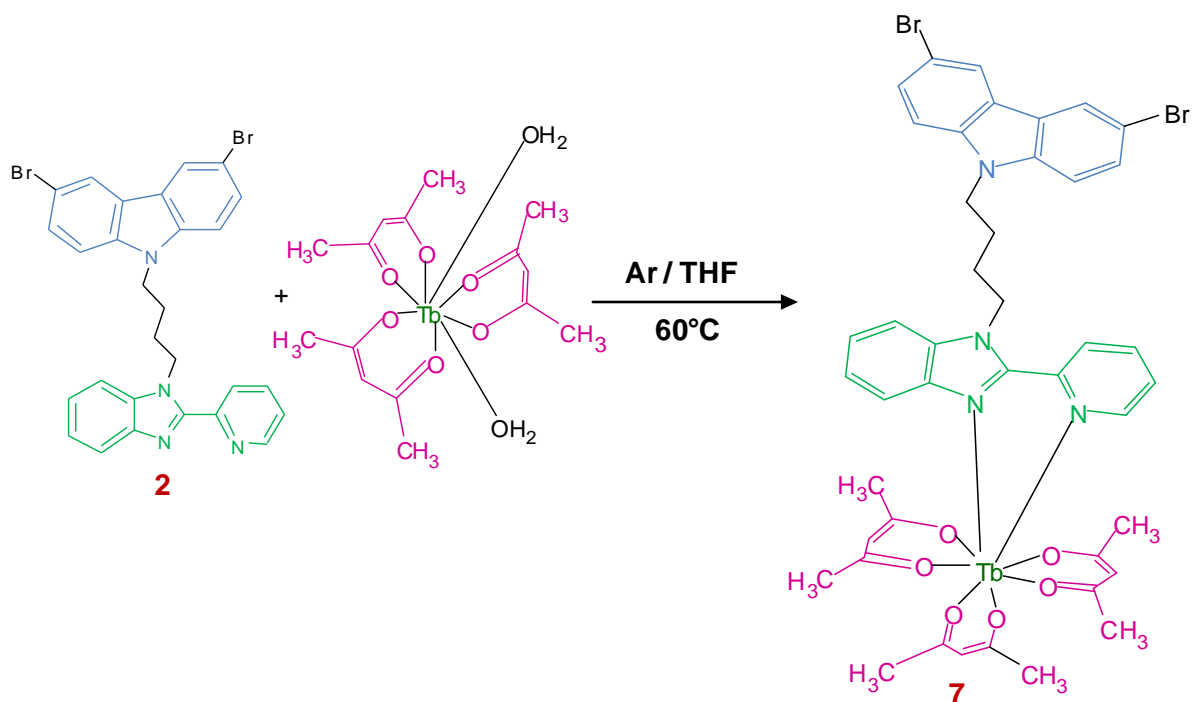


Figure 127 : Synthèse du tris(acétylacétonato) {3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridin-2-yl-benzoimidazol-1-yl)-butyl)-9H-carbazole} terbium(III) (7)

En boîte à gants, une solution de 154 mg du complexe $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ dans 3 mL de THF anhydre est ajoutée goutte à goutte à une solution de 150 mg de 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole (0,261 mmol) dans 5 mL de THF anhydre. Le milieu réactionnel est agité pendant 12 heures à 60 °C. Des ajouts successifs de quelques millilitres de pentane entraînent la formation d'un précipité qui est récupéré par filtration puis séché sous vide. Le composé obtenu est une poudre de couleur jaune clair et le rendement de la réaction est de 59,5%.

III.3 Les polymères organiques :

III.3.1 Les homopolymères :

III.3.1.a Le polyfluorène :

Ce composé a été synthétisé selon deux voies différentes, le couplage de Suzuki entre un ester boronique et un groupement fluorène dibromé (Figure 128) (composé **8**), et un couplage de Yamamoto, faisant uniquement intervenir le monomère bromé (Figure 129) (composé **9**).

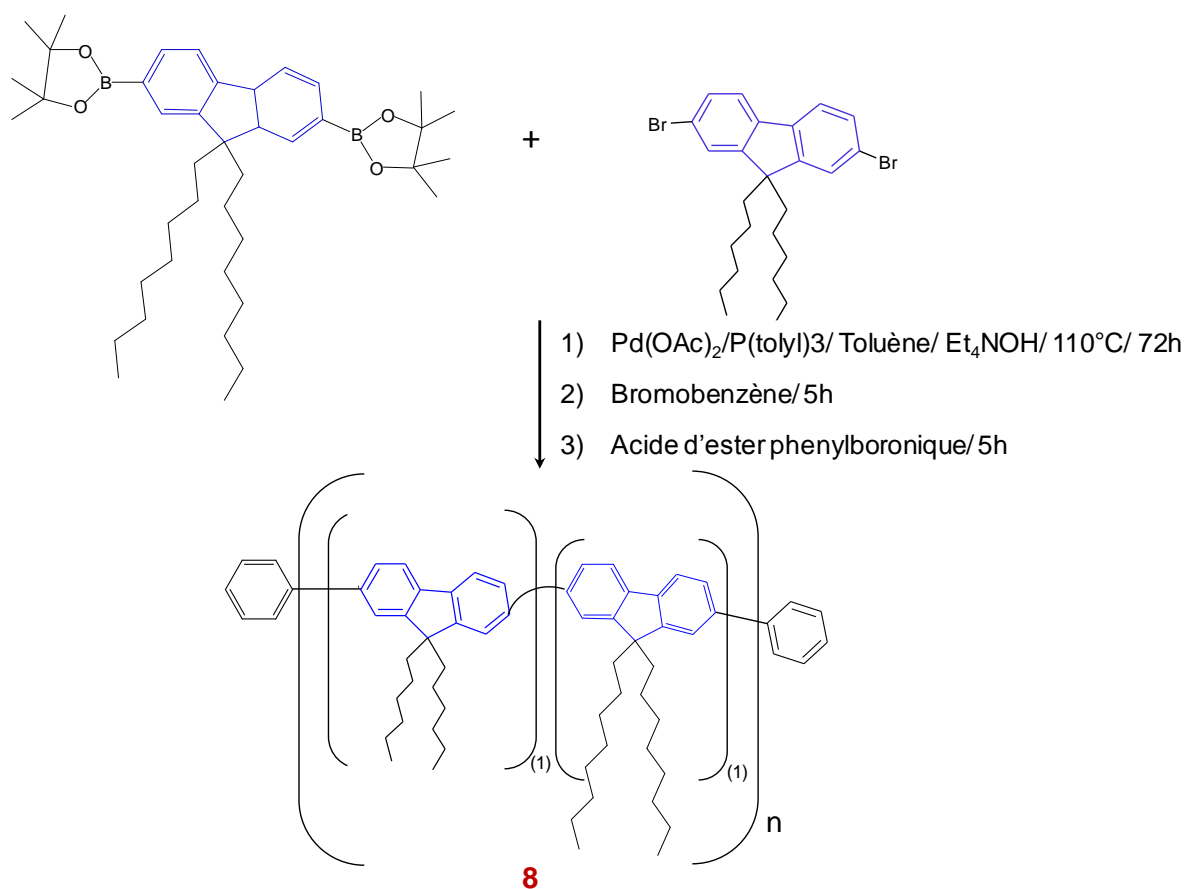


Figure 128 : Synthèse d'un polyfluorène via un couplage de Suzuki

Le catalyseur de palladium(0) est formé in situ à partir de 2,8 mg (21 μmol) d'acétate de palladium(II) et de 11,6 mg (70,2 μmol) de *tri-p*-tolylphosphine dans 15 mL de toluène. 370 mg (0,75 mmol) de 9,9-dihexyl-2,7-dibromofluorène, 480 mg (0,75 mmol) d'ester dipinacolique de l'acide 2,7-diboronique de 9,9-di-*n*-hexylfluorène ainsi que 3,8 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraéthylammonium à 20% sont ajoutés à la solution de toluène contenant le catalyseur. Le milieu réactionnel est porté à reflux à 120 °C pendant 72

heures. Afin de terminer la chaîne polymérique, 47 μL (0,45 mmol) de bromobenzène et 56 mg (0,46 mmol) d'ester d'acide phénylboronique sont successivement ajoutés à 5 h d'intervalle. Le mélange réactionnel obtenu est introduit goutte à goutte dans 200 mL de méthanol, conduisant à la précipitation d'un solide gris qui est récupéré par filtration, séché puis dissout dans du chloroforme (50 mL). La solution est de nouveau ajoutée goutte à goutte dans 200 mL de méthanol et le solide est obtenu par filtration. Enfin, il est lavé par de l'acétone dans un Soxhlet pendant 48 h.

Les rendements des réactions de polymérisation ont tous été calculés selon l'équation 11. L'expression prend en compte la masse de composé synthétisé, la masse molaire du motif du polymère considérée ainsi que la quantité de matière de monomères de départ.

$$r = \frac{\text{masse de composé obtenue}}{\text{masse molaire du motif}} \times \frac{1}{n \text{ de départ}} \quad \text{Equation 11}$$

Rendement : 81% ; m = 438 mg

AE : Calculé : C 90,2%, H 9,8%,

Trouvé : C 90%, H 9,8%

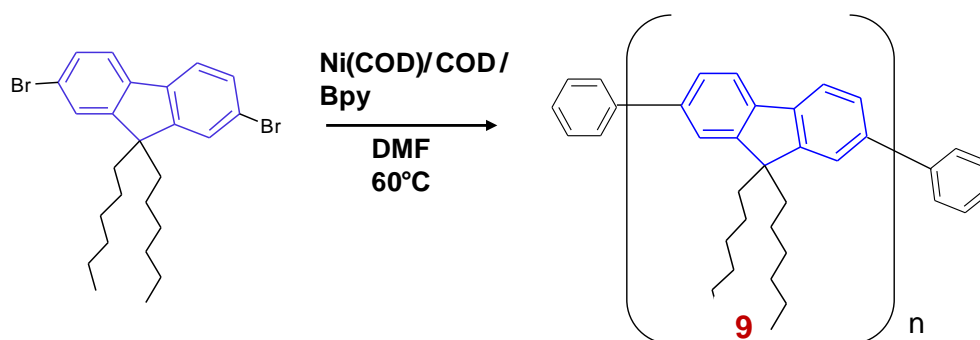
SEC :

Poids moléculaire en nombre (M_n) (en 10^4)	Poids moléculaire en masse (M_w) (en 10^4)	Indice de polydispersité (I)
1,59	4,03	2,5

^1H RMN (CDCl_3): 7,87 (m, 4H, Ar), 7,71 (br, 8H, Ar), 2,15 (br, 8H, CH_2), 1,59 (br, 4H, CH_2), 1,17 (br, 36H, CH_2), 0,83 (br, 12H, CH_3).

DSC: T_g : 69 °C

ATG: T_d : 420 °C



Bpy: 2,2'-bipyridine; **Ni(COD)**: Bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0); **COD**: cis,cis-1,5-cyclooctadiène

Figure 129 : Synthèse d'un polyfluorène par couplage de Yamamoto

Cette synthèse est également effectuée sous atmosphère inerte. 660 mg (2,4 mmol) de Bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0), 376 mg (2,4 mmol) de 2,2'-bipyridine et 260 μL (2 mmol) de cis,cis-1,5-cyclooctadiène sont dissous dans 10 mL de DMF anhydre. Le bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0) et la 2,2'-bipyridine ont été pesés préalablement en boîte à gants. Le DMF et le cis,cis-1,5-cyclooctadiène sont ajoutés sous flux d'argon. Une solution contenant 1g de 9,9-dihexyl-2,7-dibromofluorène (2 mmol) dans 10 mL de DMF anhydre est ajoutée au milieu réactionnel sous flux d'argon. La réaction de synthèse étant photosensible, le mélange est protégé de la lumière et porté sous agitation à 60 °C pendant 24 heures. 25 μL de bromobenzène sont ajoutés au mélange réactionnel qui est ensuite ajouté goutte à goutte dans 150 mL de méthanol. Le précipité verdâtre formé est récupéré par filtration puis dissout dans le THF (60 mL). La solution est concentrée à un volume de 30 mL puis de nouveau ajoutée goutte à goutte à 150 mL de méthanol. Le solide est récupéré par filtration puis lavé par l'acétone dans un Soxhlet pendant 48 h.

Rendement : 55% ; m = 366 mg

AE : Calculé : C 90,3%, H 9,7%,

Trouvé : C 85,6%, H 9,3%

SEC :

Poids moléculaire en nombre (M_n) (en 10^4)	Poids moléculaire en masse (M_w) (en 10^4)	Indice de polydispersité (I)
1,22	2,61	2,1

III.3.1.b Le poly(9H-3,6-carbazole) : (10)

Le polycarbazole a été obtenu par couplage de Yamamoto à partir du 3,6-dibromo-9-hexyl-9H-carbazole (Figure 130).

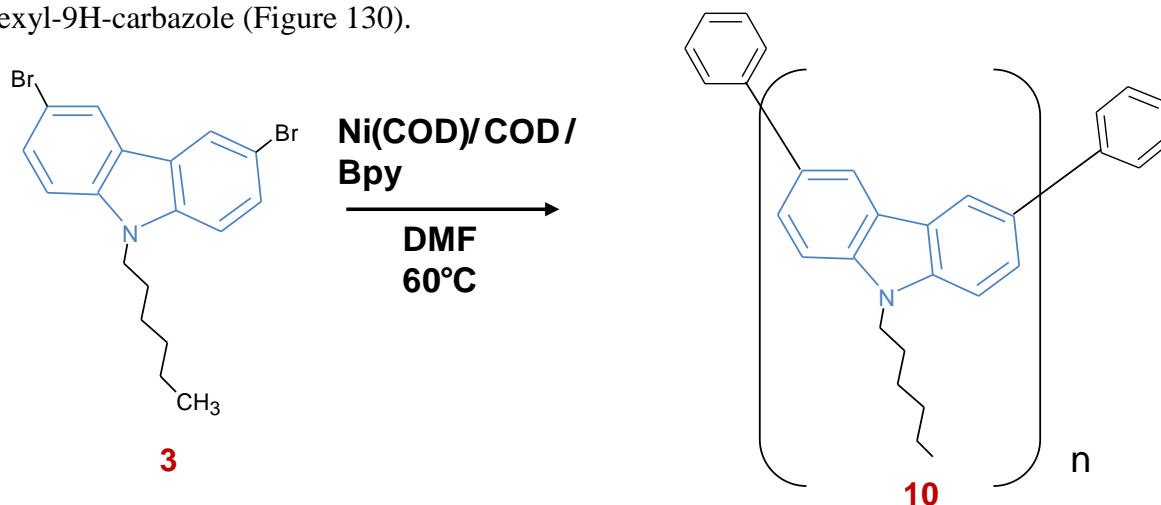


Figure 130 : Synthèse d'un polycarbazole via un couplage de Yamamoto

Sous atmosphère inerte, 614 mg (1,5 mmol) de 3,6-dibromo-9-hexyle-9H-carbazole sont dissous dans 10 mL de DMF anhydre. En parallèle, une solution de 495 mg (1,8 mmol) de bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0), 281 mg (1,8 mmol) de 2,2'-bipyridine et 185 μL (1,5 mmol) de cis,cis-1,5-cyclooctadiène dans 10 mL de DMF anhydre est réalisée puis ajoutée goutte à goutte sous flux d'argon à la solution contenant le monomère. Le milieu réactionnel est agité pendant 24 heures à 60°C à l'abri de la lumière. Enfin, de même que dans les réactions de polymérisation précédentes, afin de terminer la chaîne polymérique, 100 μL (0,95 mmol) de bromobenzène sont ajoutés au mélange réactionnel qui est ensuite ajouté goutte à goutte dans 150 mL de méthanol. Le précipité gris clair formé est récupéré par filtration puis dissout dans le THF (60 mL). La solution est concentrée à un volume de 30 mL puis de nouveau ajoutée goutte à goutte dans 150 mL de méthanol. Le solide est séparé de la solution de méthanol par filtration. Enfin, il est lavé par de l'acétone dans un Soxhlet pendant 48 h.

Rendement : 52% ; m = 195 mg

AE : Calculé : C 86,7%, H 7,7%, N 5,6%

Trouvé : C 82,1 % ; H 7,35 % ; N 5,6 %

SEC :

Poids moléculaire en nombre (<i>M_n</i>) (en 10 ⁴)	Poids moléculaire en masse (<i>M_w</i>) (en 10 ⁴)	Indice de polydispersité (<i>I</i>)
0,31	0,39	1,3

¹H RMN : 8,45 (br, 2H, *Ar*), 7,79 (br, 2H, *Ar*), 7,37 (br, 2H, *Ar*), 4,18 (t, 2H, *CH*₂), 1,80 (br, 2H, *CH*₂), 1,22 (br, 6H, *CH*₂), 0,78 (br, 3H, *CH*₃).

DSC: *T_g*: 146 °C

ATG: *T_d*: 395 °C

III.3.2 Les copolymères fluorène-carbazole : (11)

Ces composés ont tous été synthétisés par un couplage de Suzuki dans les conditions illustrées à la Figure 131.

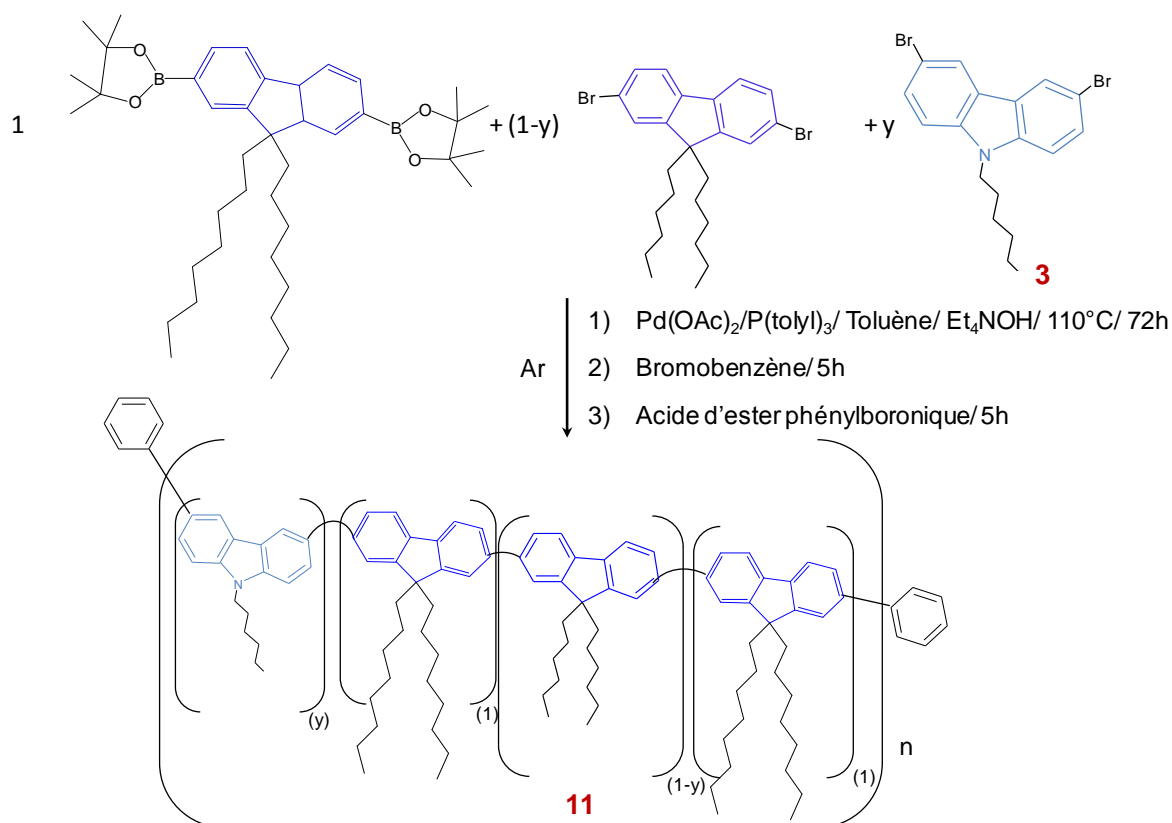


Figure 131 : Copolymères de groupements fluorènes et carbazoles

Le mode opératoire est donné à titre d'exemple pour $x = 0,2$. Le catalyseur de palladium(0) est formé in situ à partir de 3,1 mg (25,1 μmol) d'acétate de palladium(II) et de 12,6 mg (76,3 μmol) de *tri-p*-tolylphosphine dans 15 mL de toluène. 392 mg (0,61 mmol) d'ester bipinacolique de l'acide 2,7-diboronique de 9,9-di-*n*-hexylfluorène, 180,2 mg (0,37 mmol) de 9,9-dihexyl-2,7-dibromofluorène et 100 mg (0,25 mmol) de 3,6-dibromo-9-hexyl-9H-carbazole ainsi que 3,1 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraéthylammonium à 20% sont ajoutés au milieu réactionnel qui est agité pendant 72 heures à 110 °C. Enfin, 38 μL de bromobenzène et 46 mg d'ester d'acide phénylboronique sont ajoutés à 5h d'intervalle. Le mélange réactionnel est ensuite versé goutte à goutte dans 200 mL de méthanol. Le précipité gris formé est récupéré par filtration puis dissout dans le chloroforme (50 mL). La solution est de nouveau ajoutée goutte à goutte dans 200 mL de méthanol. Le solide est séparé

de la solution de méthanol par filtration puis lavé par de l'acétone dans un Soxhlet pendant 48 h. 427 mg d'un solide gris foncé sont récupérés.

▪ **y = 0,2 : 11-a**

Rendement : 89% ; m = 427 mg

AE : Calculé : C 89,4 % ; H 9,5 % ; N 1,1 %

Trouvé : C 88,4 % ; H 9,8 % ; N 0,5 %

SEC :

Poids moléculaire en nombre (<i>Mn</i>) (en 10 ⁴)	Poids moléculaire en masse (<i>Mw</i>) (en 10 ⁴)	Indice de polydispersité (<i>I</i>)
1,38	2,34	1,7

DSC: *Tg* : 83 °C

ATG: *Td* : 418 °C

▪ **y = 0,2 : sans groupements phényles terminaux: 11-b**

Rendement : 79% ; m = 380 mg

AE : Calculé : C 89,4 % ; H 9,5 % ; N 1,1 %

Trouvé : C 87 % ; H 9,5 % ; N 0,9 %

SEC :

Poids moléculaire en nombre (<i>Mn</i>) (en 10 ⁴)	Poids moléculaire en masse (<i>Mw</i>) (en 10 ⁴)	Indice de polydispersité (<i>I</i>)
1,45	3,75	2,6

DSC: *Tg* : 86 °C

ATG: *Td* : 419 °C

▪ **y = 0,5 : 11-c**

Rendement : 80% ; m = 306 mg

AE : Calculé C 88,3 % ; H 8,9 % ; N 2,8 %

Trouvé : C 87,1 % ; H 9,2 % ; N 1,7 %

SEC :

Poids moléculaire en nombre (<i>M_n</i>) (en 10⁴)	Poids moléculaire en masse (<i>M_w</i>) (en 10⁴)	Indice de polydispersité (<i>I</i>)
0,78	1,43	1,8

DSC: *T_g* : 111 °C

ATG: *T_d* : 417 °C

III.3.3 Copolymères de groupements fluorènes et d'un motif porteur de groupements carbazole et benzimidazole-pyridine (L) : (12)

La réaction de polymérisation s'effectue ici par couplage de Suzuki entre un ester boronique commercial (Alfa Aesar), un composé aromatique bromé (Aldrich) et le 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridin-2-yl-benzoimidazol-1-yl)-butyl)-9H-carbazole. Les deux composés commerciaux sont ici tous les deux constitués d'un groupement fluorène (Figure 132).

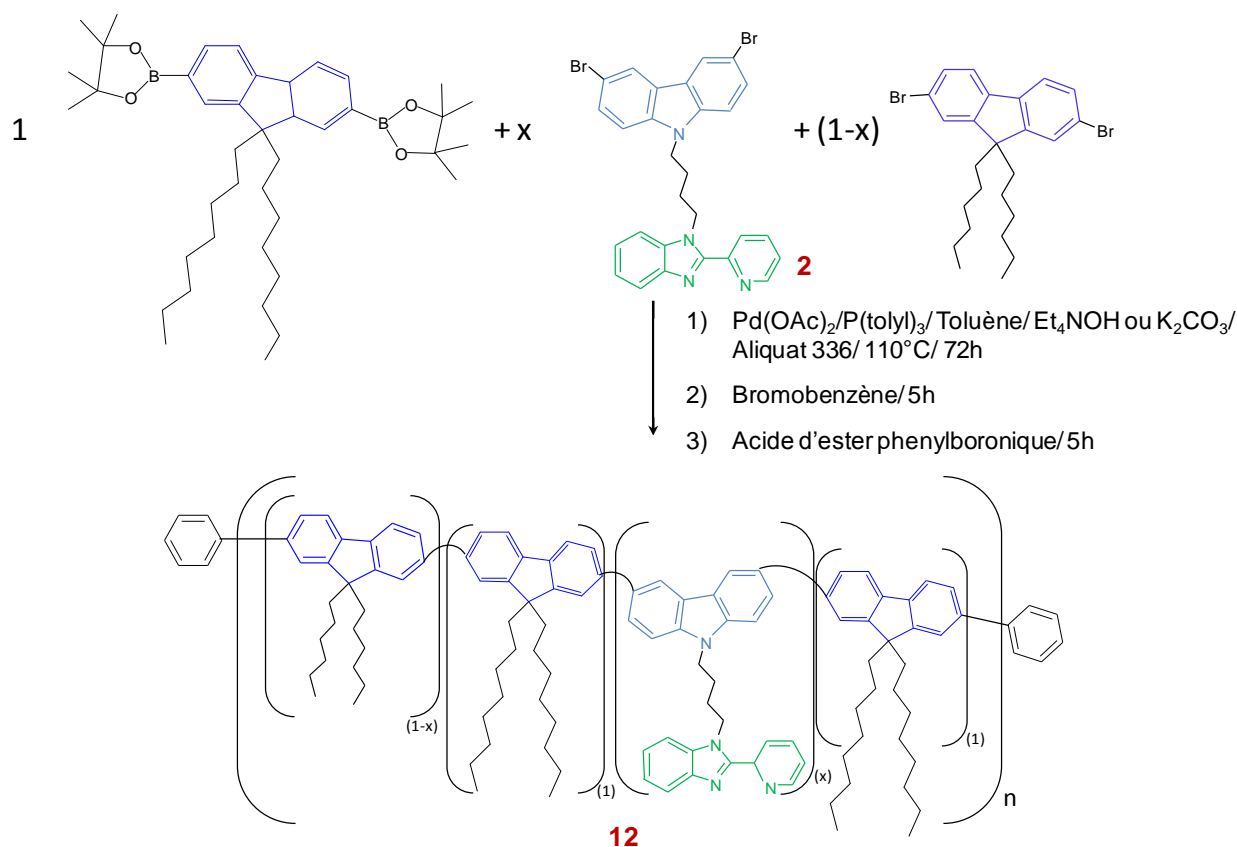


Figure 132 : Polymérisation de groupements fluorènes et de groupements carbazole fonctionnalisé par un motif benzimidazole-pyridine via un couplage de Suzuki

Deux voies de synthèse ont été utilisées. Elles se différencient par le choix de la base et par l'utilisation ou non d'aliquat 336 (II.3). Le premier mode opératoire présenté a été utilisé pour tous les polymères ayant un taux de ligand ambipolaire x compris entre 0,01 et 0,2. Seuls les polymères ayant un taux de ligand compris entre 0,35 et 0,5 ont été synthétisés de façon différente.

A titre d'exemple le premier mode opératoire est donné pour $x = 0,01$. Les polymérisations sont toutes réalisées sous atmosphère inerte.

Le catalyseur de palladium(0) est formé in situ à partir de 2,2 mg (17,8 μmol) d'acétate de palladium(II) et de 8,9 mg (53,9 μmol) de *tri-p*-tolylphosphine dans 15 mL de toluène. 438 mg (0,87 mmol) d'ester bipinacolique de l'acide 2,7-diboronique de 9,9-di-*n*-hexylfluorène, 10 mg (17,4 μmol) de 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole, 420 mg (0,85 mmol) de 9,9-dihexyl-2,7-dibromofluorène, ainsi que 4,5 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraéthylammonium à 20% sont ajoutés à la solution de toluène contenant le catalyseur. Le milieu réactionnel est porté à reflux à 120 °C pendant 72 heures. Afin de terminer la chaîne polymérique, 54 μL (51 μmol) de bromobenzène et 67 mg (55 μmol) d'ester d'acide phénylboronique sont successivement ajoutés à 5 h d'intervalle. Le mélange réactionnel obtenu est introduit goutte à goutte dans 200 mL de méthanol. Le précipité gris est récupéré par filtration puis dissout dans le chloroforme (50 mL). La solution est de nouveau ajoutée goutte à goutte dans 200 mL de méthanol. Le solide est séparé de la solution de méthanol par filtration puis lavé par l'acétone dans un Soxhlet pendant 48 h.

Pour $x = 0,5$: le catalyseur de palladium(0) est formé in situ à partir de 2,2 mg (17,8 μmol) d'acétate de palladium(II) et de 8,9 mg (53,9 μmol) de *tri-p*-tolylphosphine dans 10 mL de toluène. 250 mg (0,435 mmol) de 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole sont ensuite ajoutés à la solution contenant le catalyseur. En boîte à gants, 17,4 mg d'aliquat 336 sont dissous dans 5 mL de toluène et injectés sous flux d'argon au milieu réactionnel. 279,5 mg (0,435 mmol) d'ester bipinacolique de l'acide 2,7-diboronique de 9,9-di-*n*-hexylfluorène et 1,7 mL d'une solution aqueuse de carbonate de potassium de concentration $C = 2\text{M}$ sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel. Celui-ci est agité et porté à 120 °C pendant 72 heures. Enfin, 27 μL (25 μmol) de bromobenzène et 33 mg (27 μmol) d'ester d'acide phénylboronique sont ajoutés à 5 h d'intervalle. La solution ainsi obtenue est versée goutte à goutte dans 200 mL de méthanol. Le solide est récupéré par filtration puis dissout dans le chloroforme (50 mL). La solution est de nouveau ajoutée goutte à goutte dans 200 mL de méthanol. Le solide est récupéré par filtration, séché, puis lavé par l'acétone dans un Soxhlet pendant 48 h.

▪ **$x = 0,01$: 12-a**

Rendement : 48% ; $m = 302\text{ mg}$

AE : Calculé : C 90,2%, H 9,7%, N 0,13%

Trouvé : C 87,5%, H 9,5%, N 0,13%

SEC :

Poids moléculaire en nombre (<i>Mn</i>) (en 10 ⁴)	Poids moléculaire en masse (<i>Mw</i>) (en 10 ⁴)	Indice de polydispersité (<i>I</i>)
1,75	2,70	1,5

▪ **x = 0,05 : 12-b**

Rendement : 71% ; m = 258 mg

AE : Calculé : C 89,8%, H 9,5%, N 0,7%

Trouvé : C 86,4%, H 9,6%, N 0,53%

SEC :

Poids moléculaire en nombre (<i>Mn</i>) (en 10 ⁴)	Poids moléculaire en masse (<i>Mw</i>) (en 10 ⁴)	Indice de polydispersité (<i>I</i>)
1,77	3,87	2,2

DSC: *Tg*: 79 °C

ATG: *Td*: 411 °C

▪ **x = 0,1 : 12-c**

Rendement : 51% ; m = 151 mg

AE : Calculé : C 89,1%, H 9,5%, N 1,4%

Trouvé : C 87,3%, H 9,4%, N 1,2%

SEC :

Poids moléculaire en nombre (<i>Mn</i>) (en 10 ⁴)	Poids moléculaire en masse (<i>Mw</i>) (en 10 ⁴)	Indice de polydispersité (<i>I</i>)
2,26	6,08	2,7

DSC: T_g : 92 °C

▪ **x = 0,2 : 12-d**

Rendement : 49% ; m = 160 mg

AE : Calculé : C 88,4%, H 8,9%, N 2,7%

Trouvé : C 84,8%, H 8,6%, N 3,0%

SEC :

Poids moléculaire en nombre (M_n) (en 10^4)	Poids moléculaire en masse (M_w) (en 10^4)	Indice de polydispersité (I)
0,89	1,02	1,1

DSC: T_g : 89 °C

ATG: T_d : 405 °C

▪ **x = 0,35 : 12-e**

Rendement : 43% ; m = 154 mg

AE : Calculé : C 87,1%, H 8,2%, N 4,7%

Trouvé : C 84,5%, H 8,25%, N 4,55%

SEC :

Poids moléculaire en nombre (M_n) (en 10^4)	Poids moléculaire en masse (M_w) (en 10^4)	Indice de polydispersité (I)
0,59	0,84	1,4

DSC: T_g : 108 °C

ATG: T_d : 405 °C

▪ **x = 0,5 : 12-f**

Rendement : 59% ; m = 206 mg

AE : Calculé : C 85,4%, H 7,8%, N 6,8%

Trouvé: C 83,5%, H 7,7% N 6,5%

SEC :

Poids moléculaire en nombre (<i>M_n</i>) (en 10⁴)	Poids moléculaire en masse (<i>M_w</i>) (en 10⁴)	Indice de polydispersité (<i>I</i>)
0,55	0,82	1,5

DSC: *T_g* : 123 °C

ATG: *T_d* : 356 °C

III.3.4 Copolymères de groupements fluorènes, carbazoles et de carbazoles fonctionnalisés par un motif benzimidazole-pyridine : (13)

Le monomère bromé utilisé pour cette série en complément du ligand ambipolaire est constitué d'un groupement carbazole (composé **3**). Le mécanisme réactionnel est présenté Figure 133.

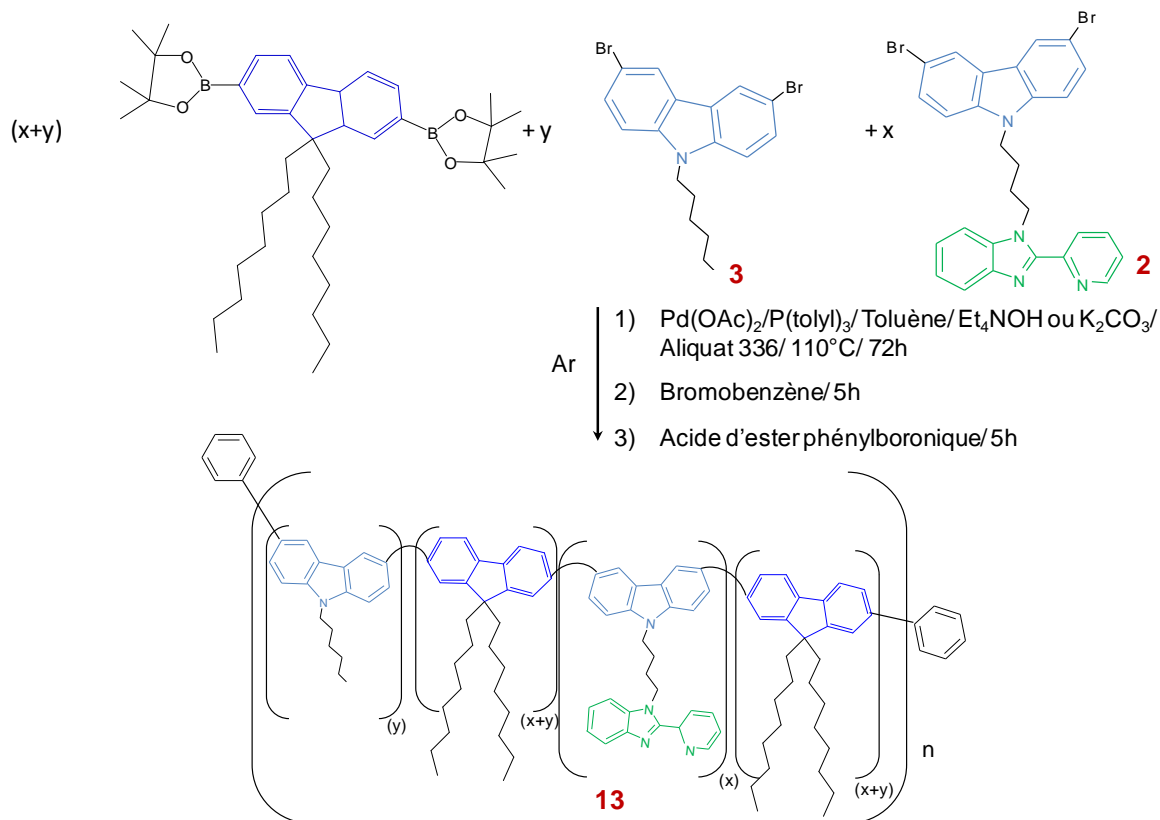


Figure 133 : Polymérisation de groupements carbazoles, fluorènes et d'un ligand porteur de groupements carbazole et benzimidazole-pyridine

Les trois premiers polymères de cette série ($0,01 \leq x \leq 0,1$) ont été synthétisés suivant le mode opératoire décrit pour $x = 0,01$.

Les polymérisations sont toutes réalisées dans des conditions similaires à celles explicitées précédemment. Elles se déroulent sous atmosphère inerte. Le catalyseur de palladium(0) est formé in situ à partir de 2,2 mg ($8,9 \mu\text{mol}$) d'acétate de palladium(II) et de 8,9 mg ($27 \mu\text{mol}$) de *tri-p*-tolylphosphine dans 15 mL de toluène. 438 mg ($0,87 \text{ mmol}$) d'ester bipinacolique de l'acide 2,7-diboronique de 9,9-di-*n*-hexylfluorène, 10 mg ($17,4 \mu\text{mol}$) de 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole, 347,6 mg ($0,85 \text{ mmol}$) de 3,6-

dibromo-9-hexyle-9H-carbazole ainsi que 4,5 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétraéthylammonium à 20% sont ajoutés à la solution de toluène contenant le catalyseur. Le milieu réactionnel est porté à reflux à 120 °C pendant 72 heures. Afin de terminer la chaîne polymérique, 54 µL (51 µmol) de bromobenzène et 67 mg (55 µmol) d'ester d'acide phénylboronique sont successivement ajoutés à 5 h d'intervalle. Le mélange réactionnel est introduit goutte à goutte dans 200 mL de méthanol. Le précipité gris formé est récupéré par filtration puis dissout dans le chloroforme (50 mL). La solution est de nouveau ajoutée goutte à goutte dans 200 mL de méthanol. Le solide est obtenu par filtration, séché, puis lavé par l'acétone dans un Soxhlet pendant 48 h. 203 mg d'un solide beige sont finalement obtenus.

Les polymères comportant un taux de ligand $x = 0,2$ et $0,35$ ont été obtenus par le mode opératoire décrit ci-après. Il est ici donné pour $x = 0,35$. Le catalyseur de palladium(0) est formé in situ à partir de 2 mg (15 µmol) d'acétate de palladium(II) et de 8,2 mg (49,6 µmol) de *tri-p*-tolylphosphine dans 10 mL de toluène. 160 mg (0,278 mmol) de 3,6-dibromo-9-(4-(2-pyridine-2-yl-benzoimidazole-1-yl)-butyle)-9H-carbazole et 49 mg (0,12 mmol) de 3,6-dibromo-9-hexyle-9H-carbazole sont ensuite ajoutés à la solution de toluène. En boîte à gants, 16 mg d'aliquat 336 sont dissous dans 5 mL de toluène et injectés sous flux d'argon au milieu réactionnel. 255,5 mg (0,397 mmol) d'ester bipinacolique de l'acide 2,7-diboronique de 9,9-di-*n*-hexylfluorène et 1,5 mL d'une solution aqueuse de carbonate de potassium de concentration $C = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel qui est agité et porté à 120 °C pendant 72 heures. Enfin 24 µL (23 µmol) de bromobenzène et 29 mg (24 µmol) d'ester d'acide phénylboronique sont successivement ajoutés à 5 h d'intervalle. Le mélange réactionnel est ajouté goutte à goutte dans 200 mL de méthanol. Le solide est récupéré par filtration puis dissout dans le chloroforme (50 mL). La solution est de nouveau ajoutée goutte à goutte dans 200 mL de méthanol. Le solide est récupéré par filtration, séché, puis lavé par l'acétone dans un soxhlet pendant 48 h. 165 mg d'un solide beige sont isolés.

▪ **$x = 0,01$: 13-a**

Rendement : 40% ; m = 203 mg

AE : Calculé : C 88,4%, H 8,7%, N 2,9%

Trouvé : C 87,15%, H 9,3%, N 2,05%

SEC :

Poids moléculaire en nombre (<i>Mn</i>) (en 10 ⁴)	Poids moléculaire en masse (<i>Mw</i>) (en 10 ⁴)	Indice de polydispersité (<i>I</i>)
0,89	1,32	1,5

DSC: *Tg*: 113 °C

ATG: *Td*: 418 °C

▪ **x = 0,05 : 13-b**

Rendement : 40% ; m = 201 mg

AE : Calculé : C 88,2%, H 8,6%, N 3,2%

Trouvé : C 85%, H 9,42%, N 2,88%

SEC :

Poids moléculaire en nombre (<i>Mn</i>) (en 10 ⁴)	Poids moléculaire en masse (<i>Mw</i>) (en 10 ⁴)	Indice de polydispersité (<i>I</i>)
0,58	0,68	1,2

DSC: *Tg*: 134°C

▪ **x = 0,1 : 13-c**

Rendement : 46% ; m = 245 mg

AE : Calculé : C 87,9%, H 8,5%, N 3,6%

Trouvé : C 84,7%, H 8,8%, N 3,1%

SEC :

Poids moléculaire en nombre (<i>Mn</i>) (en 10 ⁴)	Poids moléculaire en masse (<i>Mw</i>) (en 10 ⁴)	Indice de polydispersité (<i>I</i>)
0,61	0,86	1,4

DSC: T_g : 103 °C

ATG: T_d : 366 °C

▪ **x = 0,2 : 13-d**

Rendement : 71% ; m = 260 mg

AE : Calculé : C 87,2%, H 8,4%, N 4,4%

Trouvé: C 85,2%, H 8,4%, N 4,2%

SEC :

Poids moléculaire en nombre (M_n) (en 10^4)	Poids moléculaire en masse (M_w) (en 10^4)	Indice de polydispersité (I)
0,65	1,01	1,5

DSC: T_g : 111 °C

ATG: T_d : 374 °C

▪ **x = 0,35 : 13-e**

Rendement : 55% ; m = 165 mg

AE : Calculé : C 86,3%, H 8,2%, N 5,5%

Trouvé: C 83,4%, H 8,1%, N 5,3%

SEC :

Poids moléculaire en nombre (M_n) (en 10^4)	Poids moléculaire en masse (M_w) (en 10^4)	Indice de polydispersité (I)
0,78	1,16	1,5

DSC: T_g : 120 °C

ATG: T_d : 379 °C

III.4 Les métallopolymères : (14)

La voie de synthèse choisie pour les métallopolymères est présentée à la Figure 134.

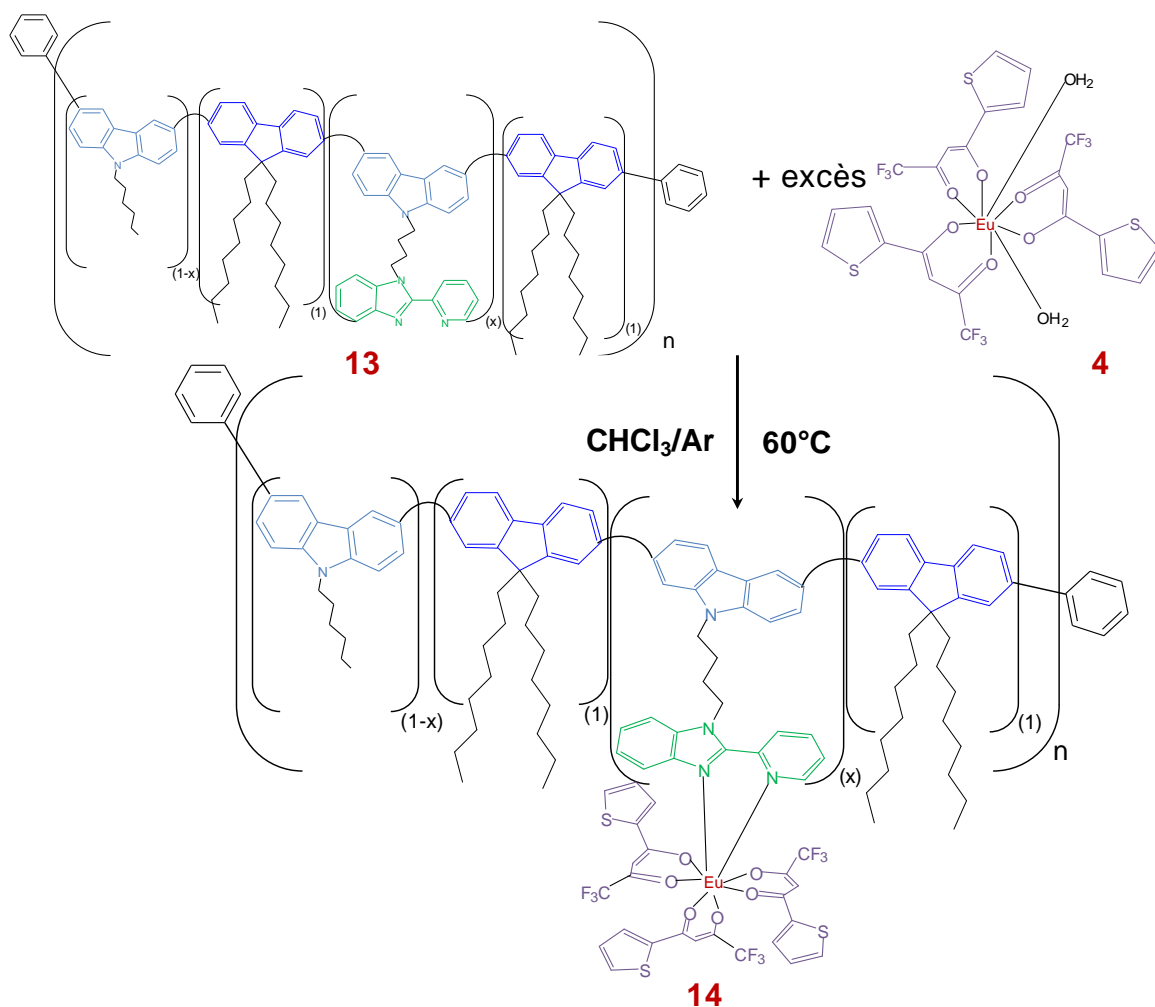
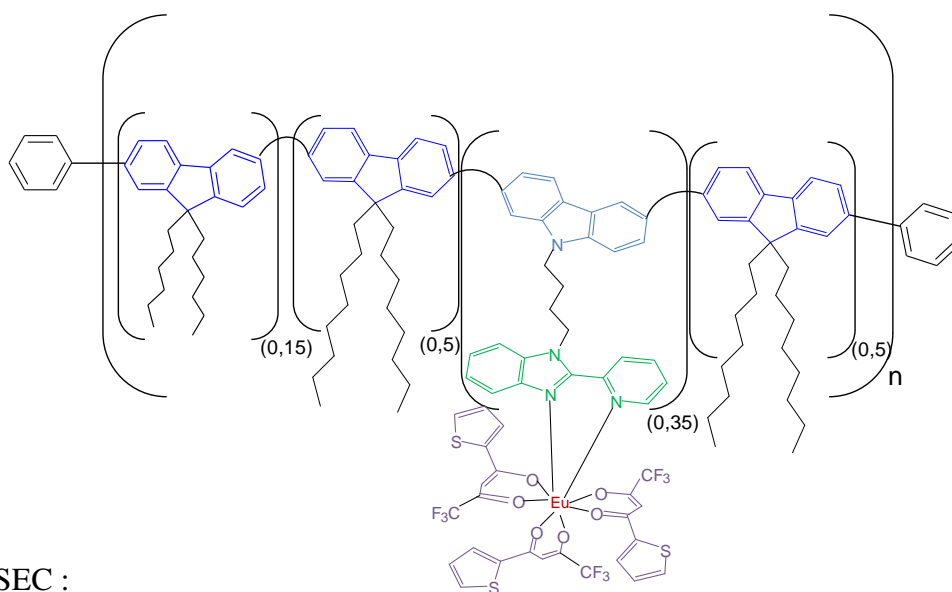


Figure 134 : Formation d'un métallopolymère

Les métallopolymères ont été synthétisés à partir des deux séries de polymères organiques contenant le ligand L. Ces synthèses sont réalisées sous atmosphère inerte. Le mode opératoire est ici décrit pour $x = 0,01$. En boîte à gants, 100 mg du polymère organique sont dissous dans 10 mL de chloroforme anhydre. Une solution contenant 1 mg ($1,5 \mu\text{mol}$) d' $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ dans 1 mL de chloroforme anhydre est ajoutée goutte à goutte à celle contenant le polymère organique. Le mélange est ensuite placé sous agitation pendant 12 h à 60°C . Le complexe $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ est en large excès par rapport à la quantité de sites à coordonner au sein de la chaîne polymère. Le solvant du milieu réactionnel est évaporé sous vide. Le solide ainsi récupéré est lavé par de petites portions de méthanol froid afin d'éliminer l'excès de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Il est récupéré par filtration puis séché.

III.4.1 Métallopolymère de la série 2 : 14-a



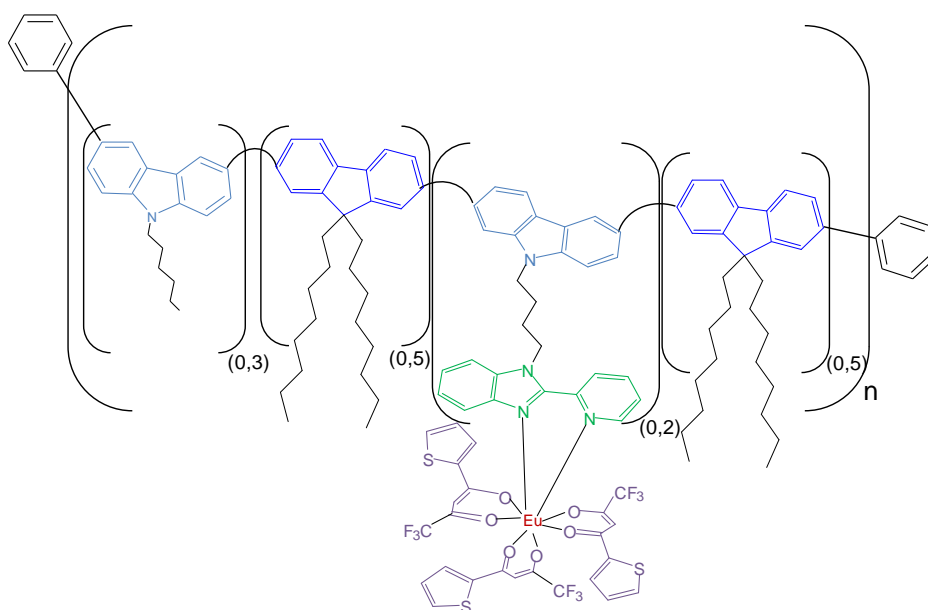
SEC :

Poids moléculaire en nombre (M_n) (en 10^4)	Poids moléculaire en masse (M_w) (en 10^4)	Indice de polydispersité (I)
0,68	0,87	1,3

DSC: T_g : 99 °C

ATG: T_d : 305 °C

III.4.2 Métallopolymère de la série 3 : 14-b



SEC :

Poids moléculaire en nombre (M_n) (en 10^4)	Poids moléculaire en masse (M_w) (en 10^4)	Indice de polydispersité (I)
0,70	1,09	1,5

DSC: T_g : 105 °C

ATG: T_d : 275 °C

IV Dispositifs

IV.1 Mise en forme des dispositifs

IV.1.1 L'anode

Le matériau choisi pour l'anode est celui classiquement employé dans les diodes électroluminescentes, il s'agit d'un mélange d'indium et d'étain (ITO). Les substrats utilisés sont constitués d'une plaque de verre de $17 \times 25 \text{ mm}^2$ et sont recouverts d'une couche d'ITO de 100 nm. Ils proviennent de chez Xinyan à Hong Kong.

IV.1.2 Préparation des substrats

Avant utilisation, les substrats sont gravés (procédure qui consiste à retirer l'ITO sur une petite portion du substrat) à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée et de poudre de zinc métallique. La procédure de gravure est donnée Figure 135. Cette opération a pour but d'isoler les électrodes de la prise de contact lors des mesures électro-optiques.

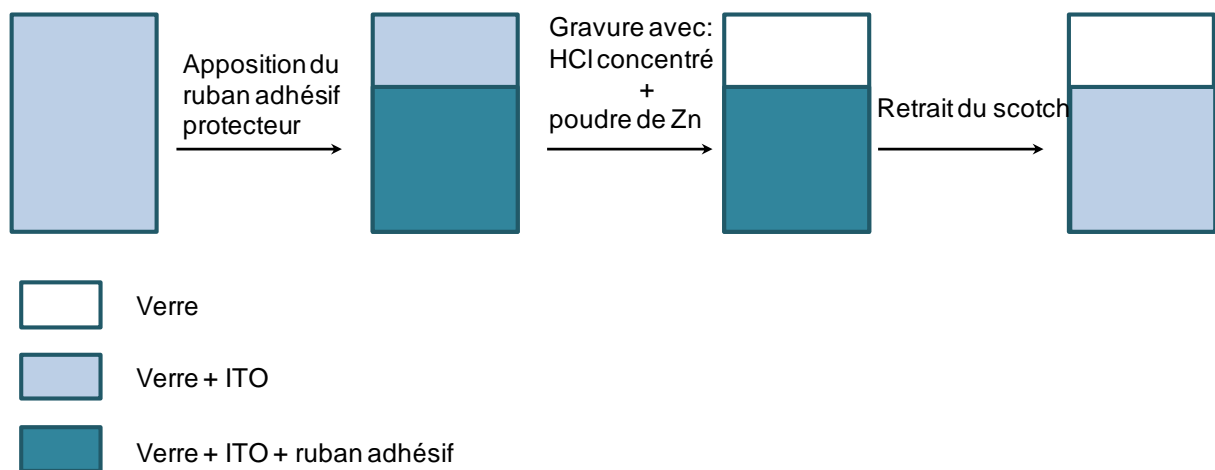


Figure 135 : Procédure de gravure

Plusieurs rinçages sont ensuite effectués sur les substrats. Chacun d'entre eux dure 15 min et est exécuté dans une cuve à ultrasons. Le premier est réalisé à l'aide d'un mélange d'eau distillée et de détergent (TFD4), les deux suivants sont effectués uniquement avec de l'eau distillée. Le processus de nettoyage est terminé par un rinçage à l'acétone puis à l'isopropanol. Les substrats sont séchés.

Des plots métalliques sont ensuite évaporés sur les substrats afin de permettre une prise de contact lors de la caractérisation des dispositifs. Ils sont constitués de 10 nm de chrome et de

100 nm d'or et sont déposés par évaporation thermique avec une vitesse de 0,1 nm/s et de 0,5 nm/s sous un vide de 10^{-6} mbar. Le chrome est utilisé afin de permettre à l'or d'adhérer sur le verre. Un schéma illustrant les substrats après dépôt des contacts est donné à la Figure 136.



Figure 136 : Schéma des substrats avec contacts

Avant l'étape suivante, un ultime rinçage des substrats à l'isopropanol est effectué. Il est réalisé de manière analogue aux précédents. Enfin les substrats reçoivent un traitement à l'UV-ozone pendant 15 minutes. Ce traitement permet d'éliminer l'oxygène encore présent à la surface de l'échantillon.

IV.1.3 Dépôt de la couche PEDOT/PSS :

Le PEDOT/PSS est un matériau conducteur de trous. Il a pour rôle de faciliter l'injection de ce type de charge de l'anode vers la couche émettrice. Il possède un potentiel d'ionisation compris entre la HOMO du polymère de la couche émettrice et le travail de sortie de l'ITO. Il présente également l'avantage de la planariser la surface de l'électrode, l'ITO présentant des rugosités en surface. Il est constitué d'un mélange de deux polymères : le PEDOT ou le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et le polystyrène sulfonate (PSS). Le premier est un polymère conjugué dérivé du polythiophène dont certains atomes de soufre portent une charge positive, et le deuxième un polystyrène substitué par des fonctions acide sulfonique et sulfonate. Les chaînes de PEDOT et de PSS sont ainsi liées par des interactions ioniques.

La structure du PEDOT/PSS est donnée Figure 137.

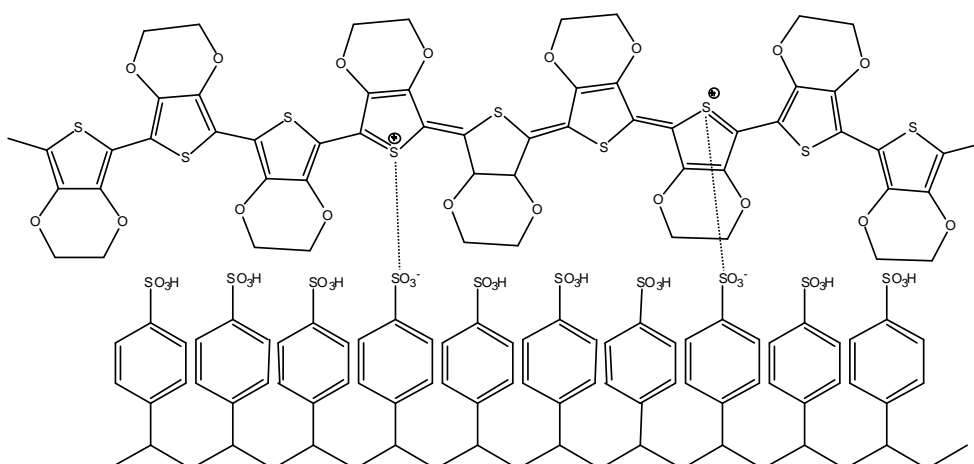


Figure 137 : Structure du PEDOT/PSS

Afin d'éviter toute formation d'agrégats nuisible par la suite, la solution aqueuse de PEDOT/PSS est filtrée sur des pores de 0,2 μm puis déposée sur l'ITO par spin casting pendant 1min : 3000 tr/min pendant 30 secondes puis à 3500 tr/min pendant 30 secondes. Les échantillons sont ensuite mis à recuire pendant 5 heures à 100 °C, afin d'éviter les problèmes d'interface entre la solution aqueuse de PEDOT/PSS et la solution organique de la couche émettrice. La couche de PEDOT/PSS déposée est de 50 nm \pm 10.

IV.1.4 Préparation de la solution et dépôt de la couche émettrice :

Plusieurs types de couches émettrices ont été essayées. Les solutions déposées sont toutes réalisées dans le chlorobenzène. Les conditions de dépôt sont identiques à toutes les solutions utilisées. Ces dernières sont déposées par spin coating (Chapitre IV paragraphe I.3) pendant 50 secondes à 2500 tr/min. Les échantillons sont ensuite annihilés pendant 1 heure à 100 °C. Les couches actives présentent une épaisseur d'environ 120 nm.

Dans un premier temps, des dopages du polyvinyl carbazole (PVK) par les polymères organiques ont été réalisés. Le PVK est réputé pour ses propriétés de conduction des trous et pour sa capacité à former des films de qualité (Figure 138).

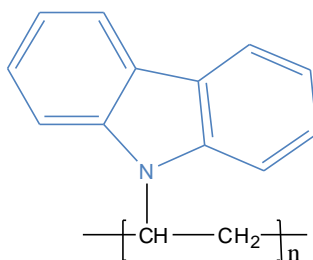


Figure 138 : Structure du polyvinylcarbazole (PVK)

Différents taux de dopage ont été testés, allant de 1 à 20%. La teneur en composé des solutions effectuées est toujours de 16 mg/mL.

Par la suite, des dispositifs où la couche émettrice est uniquement constituée du polymère organique ont également été réalisés avec des solutions comprenant également 16 mg/mL de composé (Chapitre V).

IV.1.5 La couche transportrice d'électrons (Alq_3 ou TPBI):

Cette couche est déposée par évaporation thermique par effet joule. Le bâti utilisé pour cette étape est un bâti de marque « MECA 2000 », il est présenté sur la Figure 139. L'évaporation doit s'effectuer sous un vide de 10^{-6} mbar. La couche d' Alq_3 (Chapitre I : paragraphe IV.3) a une épaisseur de 50 nm.

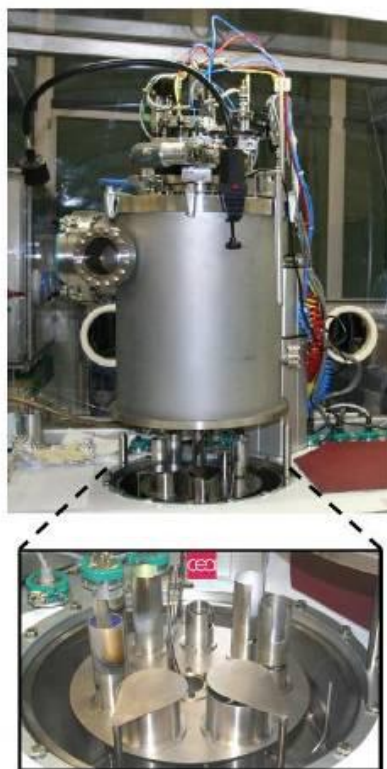


Figure 139 : Bâti MECA 2000 dédié à la réalisation d'OLEDs

IV.1.6 La couche bloqueuse de trous (BCP):

La couche de BCP (Chapitre I : IV.3) est également réalisée par évaporation thermique au sein du « MECA 2000 », elle est déposée directement après la couche d'Alq₃ et présente une épaisseur de 10 nm.

IV.1.7 La cathode:

La couche déposée pour la cathode est constituée d'un mélange LiF/Al et présente une épaisseur de 100 nm. Les conditions de dépôt pour cette dernière sont similaires à celles décrites pour les deux précédentes. Une structure des différents dispositifs réalisés est donnée dans le chapitre V.

IV.2 Caractérisation des dispositifs

IV.2.1 Caractérisation électrique:

Le boîtier utilisé pour cette étape de caractérisation est présenté à la Figure 140.

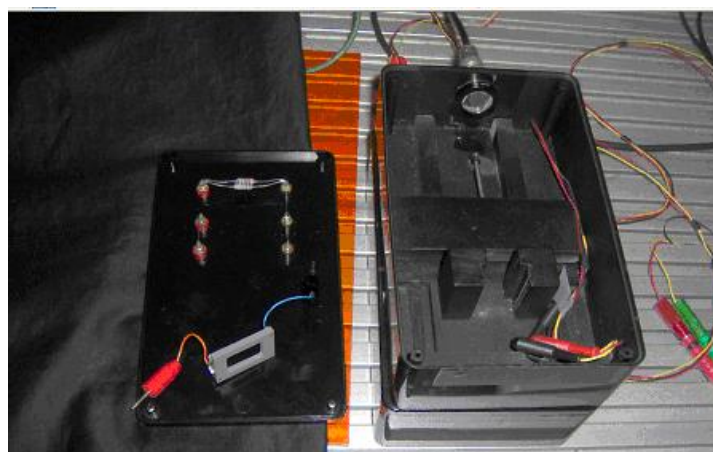


Figure 140 : Boîtier utilisé pour les caractérisations électriques

Il permet sous une tension V (en volt) de mesurer le courant I (en milliampère) qui traverse la diode ainsi que la puissance optique (en microwatt) de la diode. A partir de la puissance optique de la diode, il est possible de remonter à la luminance (cd/m^2) émise par le dispositif.

IV.2.2 Caractérisation optique:

Cette deuxième étape de caractérisation des dispositifs est réalisée sur un spectrophotomètre SpectraScan PR650 (Photo Research). L'appareil est présenté Figure 141.

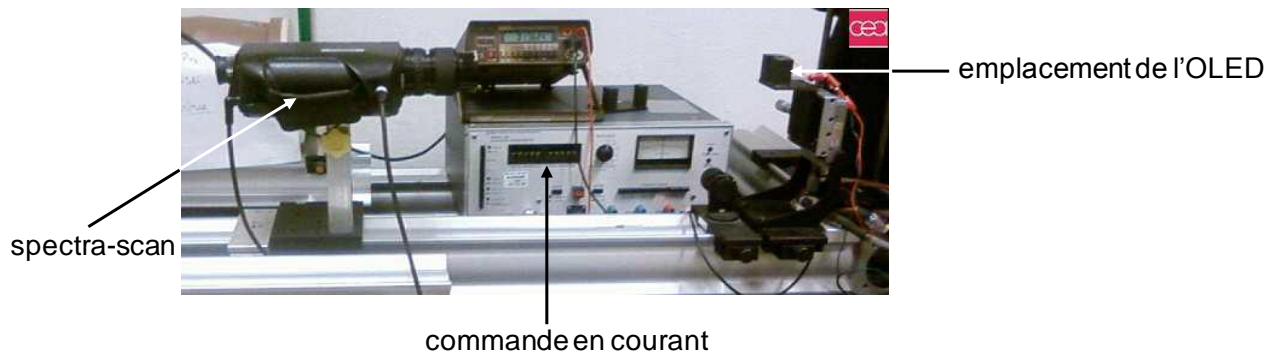


Figure 141 : Système utilisé pour la caractérisation optique

La caractérisation de la diode s'effectue dans l'obscurité pour éviter que les mesures ne soient perturbées par la lumière extérieure. En polarisant la diode à différentes valeurs de courant (1 mA, 5mA, 10 mA, 15 mA et 20 mA), on relève à la fois la tension parcourant le dispositif, le spectre d'émission, la luminance et les coordonnées chromatiques CIE (x ; y) correspondants. En reportant ces coordonnées sur un diagramme de chromaticité (Figure 142), il est possible définir la couleur d'émission du dispositif.

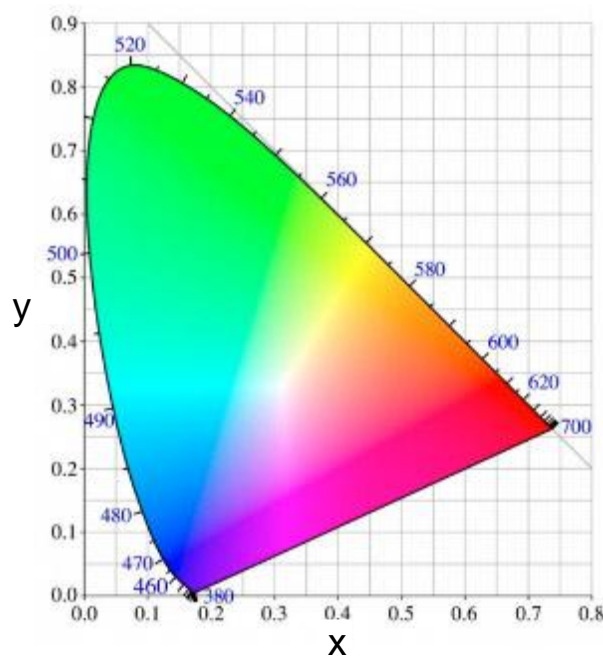


Figure 142 : Diagramme de chromaticité

1. U. Mitschke and P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1471–1507.
2. G. Destriau, *J. Chim. Phys.*, 1936, **33**, 587.
3. M. G. Craford and F. M. Steranka, *Light-Emitting Diodes in Encyclopedia of Applied Physics*, 1994, vol. 8.
4. M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 2042–2043.
5. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913–915.
6. T. Maindron, Présentation au GDR Nanorgasol 2012.
7. A. J. Attias, <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-photonique-th13/materiaux-pour-l-electronique-et-dispositifs-associes-42271210/polymeres-conjugues-et-polymeres-conducteurs-electroniques-e1862/>, 2002.
8. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, 1977, 578.
9. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature*, 1990, **347**, 539–541.
10. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, 1979, 635.
11. K.-Y. Jen, G. G. Miller, and R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, 1986, 1346.
12. R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, and R. Oboodi, *Synthetic Met.*, 1986, **15**, 169–174.
13. C. d. Dimitrakopoulos and P. r. I. Malenfant, *Adv. Mater*, 2002, **14**, 99–117.
14. Z. Bao, *Adv. Mater*, 2000, **12**, 227–230.
15. L. Akcelrud, *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**, 875–962.
16. X. Gong, M. r. Robinson, J. c. Ostrowski, D. Moses, G. c. Bazan, and A. j. Heeger, *Adv. Mater*, 2002, **14**, 581–585.
17. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 2001, **11**, 15–26.
18. R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, and D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 904–912.
19. B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, and S. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3378–3379.
20. A. Köhler, J. s. Wilson, and R. h. Friend, *Adv. Mater*, 2002, **14**, 701–707.
21. J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**, 3013–3015.
22. A. C. Grimsdale, K. Leok Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, and A. B. Holmes, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 897–1091.
23. M. Fukuda, K. Sawada, and K. Yoshino, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1993, **31**, 2465–2471.
24. B.-K. Choi and T. Yamamoto, *Electrochem. Com.*, 2003, **5**, 566–570.
25. Y.-J. Cheng and T.-Y. Luh, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 4137–4148.
26. T. Yamamoto, A. Morita, Y. Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, and K. Kubota, *Macromolecules*, 1992, **25**, 1214–1223.
27. Z.-B. Zhang, M. Fujiki, H.-Z. Tang, M. Motonaga, and K. Torimitsu, *Macromolecules*, 2002, **35**, 1988–1990.
28. G. Vamvounis, thèse, St. Francis Xavier University, 1998.
29. Y. Li, J. Ding, M. Day, Y. Tao, J. Lu, and M. D'iorio, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2165–2173.
30. Y. Fu, H. Cha, G.-Y. Lee, B. J. Moon, C. E. Park, and T. Park, *Macromolecules*, 2012, **45**, 3004–3009.
31. B. Liu, W.-L. Yu, Y.-H. Lai, and W. Huang, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 1984–1991.
32. D. F. Pickup, H. Yi, H. Kun, A. Iraqi, M. Stevenson, and D. G. Lidzey, *Thin Solid Films*, 2009, **517**, 2840–2844.
33. M. Ranger, D. Rondeau, and M. Leclerc, *Macromolecules*, 1997, **30**, 7686–7691.
34. R. S. Loewe and R. D. McCullough, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 3214–3221.
35. K. K. Stokes, K. Heuzé, and R. D. McCullough, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7114–7118.
36. Z. Bao, W. Chan, and L. Yu, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 2–3.
37. Y. Nanashima, A. Yokoyama, and T. Yokozawa, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2012, **50**, 1054–1061.

38. K. Takagi, H. Joo, Y. Yamashita, E. Kawagita, and C. Torii, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 4013–4020.
39. A. Kunai, E. Toyoda, K. Horata, and M. Ishikawa, *Organometallics*, 1995, **14**, 714–720.
40. R. Wang, W. Liu, L. Fang, and C. Xu, *Polymer*, 2010, **51**, 5970–5976.
41. T. Yamamoto, Q. Fang, and T. Morikita, *Macromolecules*, 2003, **36**, 4262–4267.
42. M. Suzuki, J. C. Lim, and T. Saegusa, *Macromolecules*, 1990, **23**, 1574–1579.
43. Z. Yu, S. Tan, Y. Zou, B. Fan, Z. Yuan, and Y. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **102**, 3955–3962.
44. J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 711–738.
45. J.-F. Fauvarque, M.-A. Petit, F. Pfluger, A. Jutand, C. Chevrot, and M. Troupel, *Die Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1983, **4**, 455–457.
46. J. Heinze, B. A. Frontana-Urbe, and S. Ludwigs, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4724–4771.
47. J. H. P. Utley and J. Gruber, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1613–1624.
48. F. Habrard, thèse, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006.
49. A. J. Attias, <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/technologies-de-l-information-th9/captation-enregistrement-et-restitution-des-images-et-des-sons-42353210/ecrans-d-affichage-enroulables-in22/polymeres-conjugues-in22technoniv10002.html>, 2004.
50. V. Bayot, <http://www.elec.ucl.ac.be/enseignement/ELEC2550/electronique-organique.pdf>.
51. <http://www.orgworld.de/>.
52. D. . Kim, H. . Cho, and C. . Kim, *Prog. Polym. Sci.*, 2000, **25**, 1089–1139.
53. G. M. Carter, J. V. Hryniewicz, M. K. Thakur, Y. J. Chen, and S. E. Meyler, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**, 998–1000.
54. H. Chosrovian, S. Rentsch, D. Grebner, D. U. Dahm, E. Birckner, and H. Naarmann, *Synthetic Met.*, 1993, **60**, 23–26.
55. K. Miyashita and M. Kaneko, *Macromol. Rapid Commun.*, 1994, **15**, 511–516.
56. A. Schmidt, M. L. Anderson, D. Dunphy, T. Wehrmeister, K. Müllen, and N. R. Armstrong, *Adv. Mater.*, 1995, **7**, 722–726.
57. A. Monkman, C. Rothe, S. King, and F. Dias, in *Polyfluorenes*, eds. U. Scherf and D. Neher, Springer Berlin / Heidelberg, 2008, vol. 212, pp. 187–225.
58. M. Leclerc, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, **39**, 2867–2873.
59. Q. Pei and Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 7416–7417.
60. M. Ranger and M. Leclerc, *Chem. Commun.*, 1997, 1597–1598.
61. M. Fukuda, K. Sawada, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, **28**, L1433–L1435.
62. Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**, L1941–L1943.
63. B. Arredondo, B. Romero, A. Gutiérrez-Llorente, A. I. Martínez, A. L. Álvarez, X. Quintana, and J. M. Otón, *Solid-State Electronics*, 2011, **61**, 46–52.
64. J. Teetsov and M. A. Fox, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 2117–2122.
65. M. Inbasekaran, E. Woo, W. Wu, M. Bernius, and L. Wujkowski, *Synthetic Met.*, 2000, **111–112**, 397–401.
66. J.-K. Jin, S.-K. Kwon, Y.-H. Kim, D.-C. Shin, H. You, and H.-T. Jung, *Macromolecules*, 2009, **42**, 6339–6347.
67. M. Grell, D. D. C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, and K. S. Whitehead, *Macromolecules*, 1999, **32**, 5810–5817.
68. M.-C. Hung, J.-L. Liao, S.-A. Chen, S.-H. Chen, and A.-C. Su, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 14576–14577.
69. S. H. Chen, A. C. Su, and S. A. Chen, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 10067–10072.
70. M. Ariu, M. Sims, M. D. Rahn, J. Hill, A. M. Fox, D. G. Lidzey, M. Oda, J. Cabanillas-Gonzalez, and D. D. C. Bradley, *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 195333.
71. P. E. Shaw, A. Ruseckas, J. Peet, G. C. Bazan, and I. D. W. Samuel, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 155–161.

72. J. Peet, E. Brocker, Y. Xu, and G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 1882–1885.
73. X. Gong, P. k. Iyer, D. Moses, G. c. Bazan, A. j. Heeger, and S. s. Xiao, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**, 325–330.
74. E. J. . List, M. Gaal, R. Guentner, P. S. de Freitas, and U. Scherf, *Synthetic Met.*, 2003, **139**, 759–763.
75. X. Gong, D. Moses, A. J. Heeger, and S. Xiao, *Synthetic Met.*, 2004, **141**, 17–20.
76. M. Kuik, G.-J. A. H. Wetzelaer, J. G. Laddé, H. T. Nicolai, J. Wildeman, J. Sweelssen, and P. W. M. Blom, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 4502–4509.
77. K.-H. Weinfurter, H. Fujikawa, S. Tokito, and Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**, 2502–2504.
78. M. Grell, D. d. c. Bradley, X. Long, T. Chamberlain, M. Inbasekaran, E. p. Woo, and M. Soliman, *Acta Polymerica*, 1998, **49**, 439–444.
79. P. Leclerc, Présentation au GDR Nanorgasol 2012.
80. J.-F. Morin, N. Drolet, Y. Tao, and M. Leclerc, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4619–4626.
81. C. Zhao, C.-K. Park, P. N. Prasad, Y. Zhang, S. Ghosal, and R. Burzynski, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 1237–1242.
82. B. Kippelen, K. Tamura, N. Peyghambarian, A. B. Padias, and H. K. Hall, *Phys. Rev. B*, 1993, **48**, 10710–10718.
83. J. Li, D. Liu, Y. Li, C.-S. Lee, H.-L. Kwong, and S. Lee, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1208–1212.
84. J.-F. Morin and M. Leclerc, *Macromolecules*, 2002, **35**, 8413–8417.
85. J.-F. Morin, P.-L. Boudreault, and M. Leclerc, *Macromol. Rapid Commun.*, 2002, **23**, 1032–1036.
86. O. Brihaye, C. Legrand, A. Chapoton, C. Chevrot, and A. Siove, *Synthetic Met.*, 1993, **57**, 5069–5074.
87. T.-Y. Chu, S. Alem, P. G. Verly, S. Wakim, J. Lu, Y. Tao, S. Beaupré, M. Leclerc, F. Bélanger, D. Désilets, S. Rodman, D. Waller, and R. Gaudiana, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 063304–063304–3.
88. Y. Fu and Z. Bo, *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, **26**, 1704–1710.
89. A. Iraqi and I. Waturu, *Synthetic Met.*, 2001, **119**, 159–160.
90. T. Mori, T. Shinnai, and M. Kijima, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 2830–2834.
91. J.-F. Morin, M. Leclerc, D. Adès, and A. Siove, *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, **26**, 761–778.
92. P.-L. T. Boudreault, S. Beaupré, and M. Leclerc, *Polym. Chem.*, 2010, **1**, 127–136.
93. K. P. Sreejith, C. S. Menon, and C. Sudarsanakumar, *Vacuum*, 2008, **82**, 1291–1295.
94. R. Clergereaux, I. Seguy, P. Jolinat, J. Farenc, and P. Destruel, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **33**, 1947–1952.
95. C. Beginn, J. V. Gražulevičius, P. Strohhriegl, J. Simmerer, and D. Haarer, *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, **195**, 2353–2370.
96. O. Paliulis, J. Ostrauskaite, V. Gaidelis, V. Jankauskas, and P. Strohhriegl, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 1706–1712.
97. D. B. Romero, M. Schaer, M. Leclerc, D. Adès, A. Siove, and L. Zuppiroli, *Synthetic Met.*, 1996, **80**, 271–277.
98. A. Siove, D. Ades, E. N'gbilo, and C. Chevrot, *Synthetic Met.*, 1990, **38**, 331–340.
99. E. Ngbilo, D. Adès, C. Chevrot, and A. Siove, *Polym. Bull.*, 1990, **24**, 17–22.
100. A. Siove and D. Adès, *Polymer*, 2004, **45**, 4045–4049.
101. J. Ostrauskaite and P. Strohhriegl, *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 1713–1718.
102. A. Iraqi and I. Wataru, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2004, **42**, 6041–6051.
103. Y. Yang and Q. Pei, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**, 1926–1928.
104. J. S. Park, M. Song, S.-H. Jin, J. W. Lee, C. W. Lee, and Y.-S. Gal, *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, **210**, 1572–1578.
105. C. Xia and R. C. Advincula, *Macromolecules*, 2001, **34**, 5854–5859.
106. C. Yang, H. Song, and D. Liu, *J Mater Sci*, 2012, **47**, 3315–3319.
107. Q. Peng, M. Li, S. Lu, and X. Tang, *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, **28**, 785–791.
108. W.-Y. Wong, L. Liu, D. Cui, L. M. Leung, C.-F. Kwong, T.-H. Lee, and H.-F. Ng, *Macromolecules*, 2005, **38**, 4970–4976.
109. S.-H. Liao, Y.-L. Li, T.-H. Jen, Y.-S. Cheng, and S.-A. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012.

110. J. Lu, Y. Tao, M. D'iorio, Y. Li, J. Ding, and M. Day, *Macromolecules*, 2004, **37**, 2442–2449.
111. E. S. Andreiadis, thèse, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009.
112. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 4283–4374.
113. K. Binnemans, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, 2005, vol. Volume 35, pp. 107–272.
114. S. Petoud, J.-C. G. Bünzli, T. Glanzman, C. Piguet, Q. Xiang, and R. P. Thummel, *J. Lumin.*, 1999, **82**, 69–79.
115. N. M. Shavaleev, S. V. Eliseeva, R. Scopelliti, and J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 3927–3936.
116. N. M. Shavaleev, F. Gumy, R. Scopelliti, and J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 5611–5613.
117. N. M. Shavaleev, S. V. Eliseeva, R. Scopelliti, and J.-C. G. Bünzli, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 10790–10802.
118. J. M. Stanley and B. J. Holliday, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, **256**, 1520–1530.
119. J. Pei, X.-L. Liu, W.-L. Yu, Y.-H. Lai, Y.-H. Niu, and Y. Cao, *Macromolecules*, 2002, **35**, 7274–7280.
120. L.-H. Wang, W. Wang, W.-G. Zhang, E.-T. Kang, and W. Huang, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 2212–2218.
121. R. Pizzoferrato, T. Ziller, R. Paolesse, F. Mandoj, A. Micozzi, A. Ricci, and C. Lo Sterzo, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **426**, 124–128.
122. X.-Y. Chen, X. Yang, and B. J. Holliday, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1546–1547.
123. D. Zhao, W. Li, Z. Hong, C. Liang, D. Zhao, J. Peng, and X. Liu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**, L46–L48.
124. J. K. Mwaura, M. K. Mathai, C. Chen, and F. Papadimitrakopoulos, *J. Macromol. Sci. Part A*, 2003, **40**, 1253–1262.
125. L. Vignau, <http://www.ims-bordeaux.fr/IMS/ressources/fichiers/NGE1Y2JIOTc4OWM3OA==/Vignau-OLED-CoursED.pdf>.
126. B. Geffroy, <http://www.enseignement.polytechnique.fr/profs/physique/Francois.Anceau/Phy569/Phy%20569B/Amphi/CourssnSi5.pdf>.
127. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4556–4573.
128. A. s. Dhoot and N. c. Greenham, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1834–1837.
129. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, 1999, **60**, 14422–14428.
130. H. Choukri, thèse, Université Paris-Nord - Paris XIII, 2008.
131. D. X. Yu, *International Journal of Molecular Sciences*, 2011, **12**, 1575–1594.
132. B. Du, L. Wang, H. Wu, W. Yang, Y. Zhang, R. Liu, M. Sun, J. Peng, and Y. Cao, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 7432–7442.
133. D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 1365–1385.
134. A. J. Cadby, P. A. Lane, H. Mellor, S. J. Martin, M. Grell, C. Giebeler, D. D. C. Bradley, M. Wohlgenannt, C. An, and Z. V. Vardeny, *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, 15604–15609.
135. F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2009, **93**, 393.
136. R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, and F. C. Krebs, *Mater. Today*, 2012, **15**, 36–49.
137. J. C. de Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 230–232.
138. S.-P. Huang, G.-S. Huang, and S.-A. Chen, *Synthetic Met.*, 2007, **157**, 863–871.
139. V. Bugatti, S. Concilio, P. Iannelli, S. P. Piatto, S. Bellone, M. Ferrara, H. C. Neitzert, A. Rubino, D. D. Sala, and P. Vacca, *Synthetic Met.*, 2006, **156**, 13–20.

